

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCA



LIBEREC 2011

RADKA PIGOVÁ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilná

Katedra netkaných textílií

Študijný program: M3106 Textilné inžinierstvo

Študijný obor: Netkané textílie

Príprava nanovláknenných vrstiev na báze celulózy

Preparation of cellulose-based nanofiber layers

Autorka: Radka Pigová

Vedúca diplomovej práce: Doc. Ing. Lenka Martinová, CSc.

Rozsah práce a príloh:

Počet strán textu: 64

Počet obrázkov: 18

Počet tabuliek: 13

Počet príloh: 4

ZADANIE DP

Radka Pigová

Názov: Príprava nanovláknenných vrstiev na báze celulózy

Vedúca DP: Doc. Ing. Lenka Martinová, CSc.

1. Vypracujte rešerš týkajúcu sa vlastností celulózy a jej derivátov, najmä karboxymetylcelulózy (CMC) a možnosti jej využitia pri príprave nanovláknenných vrstiev
2. Definujte polymér CMC s vhodnou molekulovou hmotnosťou, rozpúšťadlo alebo ich zmes pre zvláknenie CMC, posúďte vplyv použitých rozpúšťadiel na priebeh elektrostatického zvlákňovania
3. Definujte vlastnosti polymérneho roztoku vhodného pre zvlákňovanie CMC
4. Pripravte nanovláknenné vrstvy z CMC alebo zmesi s iným polymérom a nájdite optimálne podmienky stabilizácie týchto vrstiev proti vode
5. Výsledky zhrňte a diskutujte

Literatura:

Kuen Yong Lee et al. (2009), Electrospinning of Polysaccharides for regenerative medicine, *Advanced Drug delivery Reviews* 61, 1020-1032.

Kumbar, S.G., James, R., Nukavarapu, S.P. and Laurencin. C.T. (2008), Electrospun nanofibres scaffolds: engineering soft tissues, *Biomed. Mater.* 3, 034002.

Dumitriu, S. et al. (2002), *Polymeric Biomaterials*, Marcel Dekker, Inc.

Frenot, A. et al. (2006), Electrospinning of Cellulose – Based Nanofibres, *J of Appl. Polym. Sci.*, Vol. 103, 1473- 1482.

Mleziva, J. (1993), *Polymery- struktura, vlastnosti a použití*, Sobotáles, Praha.

Prehlásenie

Prehlasujem, že predložená diplomová práca je pôvodná a vypracovala som ju samostatne. Prehlasujem, že citácia použitých prameňov je úplná, že som v práci neporušila autorské práva (v zmysle zákona č. 121/2000 Zb. O práve autorskom a o právach súvisiacich s právom autorským).

Súhlasím s umiestnením diplomovej práce do Univerzitnej knižnice TUL.

Bola som oboznámená s tým, že na moju diplomovú prácu sa úplne vzťahuje zákon č. 121/2000 Zb. O práve autorskom, najmä § 60 (školské dielo).

Beriem na vedomie, že TUL má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o použití mojej diplomovej práce a prehlasujem, že **súhlasím** s prípadným použitím mojej diplomovej práce (predaj, zapožičanie a pod).

Som si vedomá toho, že použitie svojej diplomovej práce či poskytnutie licencie k jej využitiu môžem iba so súhlasom TUL, ktorá má právo odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, vynaložených univerzitou na vytvorenie diela (až do jej skutočnej výšky).

V Liberci, dňa 21.12.2011

.....

Podpis

Pod'akovanie

Rada by som pod'akovala vedúcej mojej diplomovej práce pani Doc. Ing. Lenke Martinovej, Csc., za jej cenné rady a pripomienky počas vedenia práce. Ďalej by som rada pod'akovala Ing. Denise Zálešákovej za pomoc v priebehu experimentu. V neposlednej rade ďakujem svojej rodine, predovšetkým rodičom, priateľovi a kamarátom za všetku podporu v priebehu celého štúdia.

Anotácia

Diplomová práca sa zaoberá vlastnosťami karboxymetylcelulózy (CMC) a možnosťami jej využitia pri príprave nanovlákných vrstiev metódou bezihlového elektrostatického zvlákňovania. Hlavným cieľom práce je definovať optimálny polymérny roztok v zmesi s iným vláknotvorným polymérom, vhodný na prípravu vrstiev pozostávajúcich z maximálne možného obsahu CMC. Práca poskytuje informácie o vplyve povrchovo aktívnych látok a iných aditív na proces elektrostatického zvlákňovania. U zvlákných vrstiev sú skúmané predovšetkým priemery nanovláken, obsah CMC vo vláknach a prípadné štruktúrne defekty vo vrstvách. Diplomová práca tiež poskytuje pohľad na sieťovanie nanovlákných vrstiev polymérnej zmesi CMC/PVA.

Abstract

This dissertation has examined the attributes of carboxymethylcellulose and the possibilities of its utilisation by preparation of nanofibre-layers when facilitating the needle-free method of electrospinning. The main purpose of this paper is to define the optimal polymer blend of CMC and another fiber-forming polymer, which would be appropriate for preparation of layers with the highest possible CMC amount. The dissertation describes the influence of the surfactants and other additives on the electrospinning process. The diameter of nanofibres, the CMC content in fibres and the possible structural defects in layers are examined foremost. In addition, the paper provides an insight into the crosslinking of polymers in the CMC/PVA polymeric blend.

Kľúčové slová: Karboxymetylcelulóza, polymérne zmesi, polyvinylalkohol, želatína, elektrostatické zvlákňovanie, nanovlákná, sieťovanie polymérov

Keywords: Carboxymethylcellulose, polymer blends, polyvinylalcohol, gelatin, electrospinning, nanofibers, crosslinking of polymers

ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK

Veličiny:

η	dynamická viskozita [Pa.s]
ρ	hustota kvapaliny [kg.m ⁻³]
γ	povrchové napätie [N.m ⁻¹]
M_w	relatívna molekulová hmotnosť [g.mol ⁻¹], [kDa]
Φ	relatívna vlhkosť vzduchu [%]
U	elektrické napätie [V]
c	koncentrácia roztoku [g.l ⁻¹]
T_a	teplota vzduchu [°C]
d	priemer vlákna [nm]
σ	smerodatná odchýlka [nm]
σ^2	rozptyl [nm ²]
v	variačný koeficient [%]

Skratky:

CMC	karboxymetylcelulóza
CMC-Na	sodná soľ karboxymetylcelulózy
MCA	monochlóroctová kyselina
Na MCA	sodná soľ monochlóroctovej kyseliny
NaCl	chlorid sodný
NaOH	hydroxid sodný
PEO	polyetylén oxid
PLA	kyselina polymliečna
SF	hodvábny fibroín

HA	kyselina hyalurónová
NMMO	N-metylmorfolín N-oxid
DMSO	dimetylsulfoxid
PVC	polyvinylchlorid
PS	polystyrén
PVA	polyvinylalkohol
CED	cuprietylendiamin
Cadoxen	kadmiumetylendiamin
H_3PO_4	kyselina trihydrogenfosforečná
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	glyoxal
$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	celulóza
$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{S}$	spolion 8
$(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)$	oktylfenol
$\text{C}_{12/15}\text{H}_{25/31}\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_8\text{-H}$	slovasol
PAL	povrchovo aktívna látka
D.S.	stupeň substitúcie

OBSAH

Úvod	11
1. TEORETICKÁ ČASŤ	12
1.1 Polysacharidy	12
1.2 Celulóza	12
1.2.1 Štruktúra celulózy	13
1.2.2 Vlastnosti a použitie celulózy	15
1.2.3 Deriváty celulózy	16
1.2.3.1 Estery celulózy	16
1.2.3.2 Étery celulózy	17
1.3 Karboxymetylcelulóza	17
1.3.1 Výroba karboxymetylcelulózy	17
1.3.2 Štruktúra karboxymetylcelulózy	18
1.3.3 Vlastnosti karboxymetylcelulózy	20
1.3.3.1 Viskozita roztoku karboxymetylcelulózy	20
1.3.3.2 Stupeň substitúcie (D.S.)	21
1.3.3.3 Odolnosť karboxymetylcelulózy voči degradácii	22
1.3.3.4 Skladovateľnosť karboxymetylcelulózy	23
1.3.3.5 Biodegradabilita karboxymetylcelulózy a jej vplyv na životné prostredie ...	23
1.3.3.6 Kompatibilita karboxymetylcelulózy s inými polymérmi	23
1.3.4 Príprava roztoku karboxymetylcelulózy	24
1.3.5 Sieťovanie karboxymetylcelulózy	25
1.3.6 Použitie CMC	26
1.4 Elektrostatické zvlákňovanie	27
1.4.1 Elektrostatické zvlákňovanie polysacharidov	27
1.4.1.1 Elektrostatické zvlákňovanie karboxymetylcelulózy	28

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	30
2.1 Cieľ experimentu a jeho priebeh	30
2.2 Popis použitých meracích metód, prístrojov, zariadení	31
a programov	31
2.2.1 Elektrozvlákňovacie zariadenie	31
2.2.2 Tenzometer KRÜSS K9	32
2.2.3 Rotačný viskozimeter HAAKE RotoVisco 1	33
2.2.4 Rastrovací elektrónový mikroskop VEGA TS 5130	33
2.2.5 NIS-Elements 3.1.	33
2.2.6 FTIR Spektrometer Spectrum-One (Perkin-Elmer, USA)	34
2.3 Charakteristika použitého polyméru a chemických zlúčenín	34
2.3.1 Zvlákňované polyméry	34
2.3.2 Použité chemické zlúčeniny	35
2.4 Príprava roztokov s obsahom CMC vhodných pre elektrostatické zvlákňovanie	38
2.4.1 Rozpúšťadlá vhodné pre CMC	38
2.4.2 Príprava a systém označovania roztokov	39
2.5 Elektrostatické zvlákňovanie polymérnych zmesí	40
2.5.1 Elektrostatické zvlákňovanie zmesí CMC/PVA	41
2.5.2 Elektrostatické zvlákňovanie zmesí CMC/ želatína z kože studenovodných rýb	46
2.5.3 Elektrostatické zvlákňovanie zmesí CMC/ želatína z prasačej kože	47
2.5.4 Diskusia výsledkov elektrostatického zvlákňovania	48
2.5.4.1 Diskusia výsledkov zvlákňovania CMC/PVA	48
2.5.4.2 Diskusia výsledkov zvlákňovania CMC/želatíny z kože studenovodných rýb	49
2.5.4.3 Diskusia výsledkov zvlákňovania CMC/ želatíny z prasačej kože	50
2.6 Geometrické charakteristiky nanovlákných vrstiev	50

2.7 Siet'ovanie nanovláknenných vrstiev	54
3. ZÁVER	58
4. POUŽITÁ LITERATÚRA	60
ZOZNAM PRÍLOH.....	64

Úvod

Jednou z najdiskutovanejších a najperspektívnejších vedných disciplín súčasnosti je oblasť výskumu a aplikácií nanomateriálov. Nanomateriály bývajú často označované materiálmi tretieho tisícročia a to najmä pre svoje uplatnenie. Prinášajú revolúciu v medicíne, elektronike, v ochrane životného prostredia a v mnohých iných odvetviach. Už v minulom storočí sa vedci zameriávali na výskum nanovláken, nanovláknenných štruktúr a nanotechnológií, medzi ktoré patrí aj elektrostatické zvlákňovanie. Táto technológia využíva elektrostatické sily k tvorbe polymérnych nanovláken, ktorých základné štruktúrne jednotky majú rozmer od niekoľkých nanomentrov po 1 mikrometer. Vďaka svojim mnohým špecifickým vlastnostiam a výnimočnej štruktúre sú nanovláčna predurčené k aplikáciám v rôznych oblastiach. K elektrostatickému zvlákňovaniu sa používajú rôzne druhy syntetických i prírodných polymérov vrátane celulózy a jej derivátov. Celulóza je obnoviteľný zdroj vyskytujúci sa hojne v prírode, čo z nej činí lacnú surovinu vhodnú pre rôzne aplikácie. Elektrostaticky pripravené nanoštruktúry na báze celulózy a jej derivátov sú potenciálnymi kandidátmi pre aplikácie vo farmaceutickom priemysle a tkanivovom inžinierstve. Problematika elektrostatického zvlákňovania celulózy a jej derivátov spočíva najmä vo výbere vhodného rozpúšťadla. Teoretická časť tejto diplomovej práce pojednáva o vlastnostiach celulózy a karboxymetylcelulózy, ktorá je jej vodorozpustným derivátom. Mapuje možnosti využitia karboxymetylcelulózy ako materiálu pre výrobu nanovláknenných vrstiev. Hlavný cieľ experimentálnej časti tejto práce spočíva v definovaní polyméru CMC s optimálnou molekulovou hmotnosťou vhodného k tvorbe nanovláknenných vrstiev. Cieľom bolo vytvoriť nanovláknenné vrstvy z CMC alebo jej zmesi s iným polymérom pozostávajúcich z čo najvyššieho obsahu CMC. Súčasne bolo žiaduce vytvoriť vrstvu s čo najjemnejšími vláknami a s minimálnym výskytom nežiaducich štruktúrnych defektov. Ďalšou úlohou bolo posúdiť vplyv rozpúšťadla alebo ich zmesí na proces elektrostatického zvlákňovania a morfológiu vytvorených nanovláken. Nanovláknenné vrstvy boli vytvorené v priestoroch katedry netkaných textílií Technickej univerzity v Liberci metódou bezhlového elektrostatického zvlákňovania. V neposlednom rade bolo úsilím experimentu nájsť optimálne podmienky stabilizácie nanovláknenných vrstiev proti vode.

1. TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Polysacharidy

Polysacharidy sú prírodné polyméry, ktorých makromolekuly sú zložené z veľkého množstva vzájomne pospájaných molekúl monosacharidov. Medzi najdôležitejšie polysacharidy patria polysacharidy odvodené od glukózy, celulóza a škrob. Sacharidy sa v prírode môžu objavovať v rôznych organizmoch, vrátane tých, ktoré majú pôvod v riasach ako napríklad algináty. Ďalej môžu byť mikrobiálneho pôvodu, ako je napríklad dextran. Medzi sacharidy živočíšneho pôvodu zahrňujeme polysacharidy typu chitosan a kyselina hyalurónová.

V neposlednej rade sú polysacharidy základnou stavebnou zložkou rastlín, tou je najmä celulóza a škrob. Časť diplomovej práce sa zaoberá vlastnosťami celulózy a jej derivátmi, preto sú nasledujúce kapitoly venované práve im [1,2].

1.2 Celulóza

Celulóza je najrozšírenejšia prírodná makromolekulárna látka, ktorá má sumárny vzorec $(C_6H_{10}O_5)_n$ a je veľmi dôležitým obnoviteľným zdrojom organického materiálu. Výskyt celulózy je vždy sprevádzaný látkami ako je pektocelulóza, lignocelulóza a kutocelulóza. Tento polysacharid tvorí hlavnú zložku rastlinných buniek a zastupuje 50% hmoty všetkých drevín. Najbohatšie na celulózu sú semenné chlpy bavlníku, ktoré obsahujú až 95% celulózy, naopak v listoch rastlín je jej obsah pomerne malý, iba 10%, maximálne však 20% z celkovej sušiny. S inkrustačnými a sprievodnými látkami tvorí pevnú kostru bunčných stien rastlín a dodáva im mechanickú pevnosť a odolnosť voči rôznym vonkajším vplyvom. Okrem toho, že je celulóza základnou stavebnou jednotkou rastlinných pletív, je aj podstatným zdrojom potravy väčšiny živočíchov. Vo forme dreva slúži ako konštrukčný materiál aj ako palivo, z rastlinných vlákien sa vyrábajú textílie. Celulózu sú schopné produkovať aj niektoré huby, riasy, živočíchy a prokaryoty. V prvohorách a druhohorách sa zvyšky rastlinnej biomasy premenili na uhlie, ktoré je dodnes dôležitou surovinou na výrobu energie [3,4].

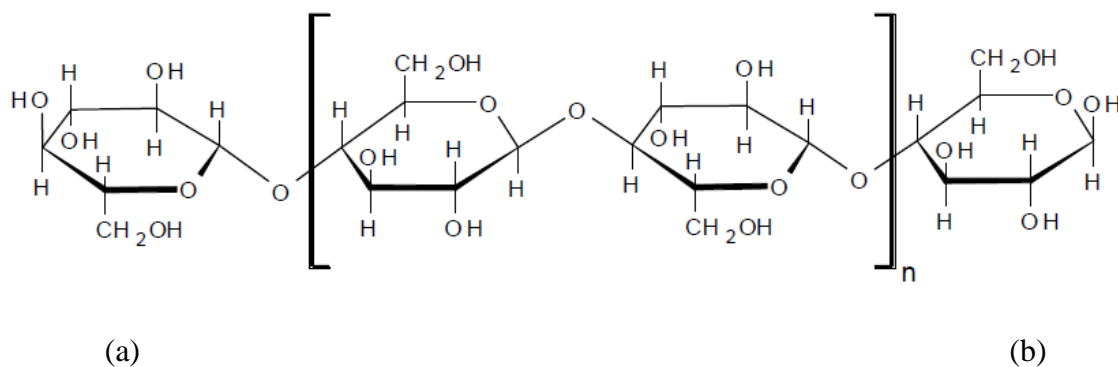
Celulóza bola objavená v roku 1838 francúzskym chemikom Anselme Payenom, ktorý ju po prvýkrát izoloval z rastlinného materiálu a určil jej chemický vzorec. V roku 1870 Hyatt Manufacturing Company spustila výrobu prvého celulóзовého termoplastického polyméru- celuloиду [5]

1.2.1 Štruktúra celulózy

Rovnako ako o štruktúre všetkých makromolekulárnych látok, tak aj o štruktúre celulózy boli v priebehu jej štúdia vypracované rôzne teórie. História bádania v stavbe makromolekulových zlúčenín je možné rozdeliť na tri najdôležitejšie teórie. Tými sú teória elementárnych častíc, micelárna teória a teória makromolekúl.

Teória elementárnych častíc, ako aj micelárna teória boli na základe známych poznatkov o vlastnostiach celulózy zavrhnuté a v roku 1921 bola Hermannom Staudingerom stanovená štruktúra celulózy tak, ako ju poznáme dnes.

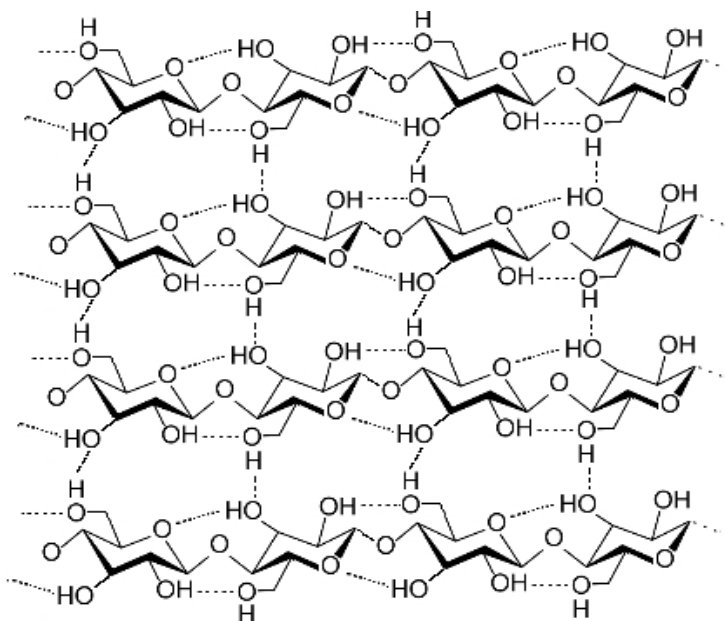
Z chemického hľadiska je celulóza polysacharid rastlinných bunčných stien. Jej makromolekuly sú zložené z β -glukózových stavebných jednotiek. Na jednom konci makromolekuly celulózy sa nachádza neredukujúca (a) a na druhom konci redukujúca koncová skupina (b), Obr. 1 [2,3,5].



Obr. 1 Štruktúrny vzorec celulózy, neredukujúca koncová skupina (a), redukujúca koncová skupina (b). Čerpané z [1].

Tieto makromolekuly sú odvodené od D-glukózových jednotiek, ktoré kondenzujú pomocou β (1 \rightarrow 4)-glykosidických väzieb. Toto usporiadanie v makromolekule kontrastuje s usporiadaním jednotiek v škrobe, glykogéne a iných sacharidoch, kde prevládajú α (1 \rightarrow 4)-glykosidické väzby. Celulózu tvorí lineárny reťazec bez

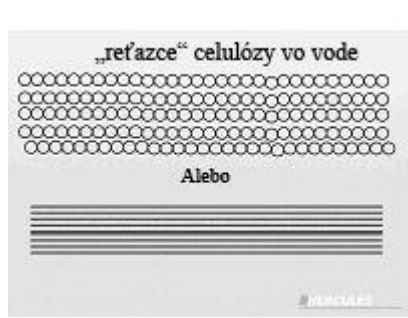
postranného rozvetvenia. Molekula zaujíma širšiu a skôr tyčinkovitú konformáciu. Glukózové zvyšky sú usporiadané do uzavretých kruhov. Početné hydroxylové skupiny jedného reťazca vytvárajú vodíkové mostíky s kyslíkom na tom istom, alebo susednom reťazci. Vďaka týmto väzbám, udržiavajúcim reťazce v tesnej blízkosti sa z makromolekúl celulózy stávajú mikrofibrily, veľmi pevné v ťahu, *Obr. 2*.



*Obr. 2 Makromolekuly celulózy pospájané vodíkovými mostíkmi
(čiarkované). Čerpané z [5].*

V porovnaní so škrobom je celulóza viac kryštalická. Zatiaľ čo škrob sa stáva amorfným vo vode zahriatím na teplotu 60-70 [°C], celulóza vyžaduje približne 320 [°C] a tlak 25 [MPa] k tomu, aby sa stala amorfnou vo vode. Správanie sa reťazcov celulózy pri pôsobení vody je znázornené na *Obr.3*.

Vzhľadom k usporiadaniu vodíkových mostíkov v reťazci a medzi jednotlivými reťazcami sú známe rôzne typy kryštalickej štruktúry celulózy. Naturálna celulóza je celulóza typu I so štruktúrami Ia a Ib. Celulóza produkovaná alginátmi a baktériami sa skladá najmä z typu Ia, zatiaľ čo celulóza vyšších rastlín z Ib. Vo vláknach z regenerovanej celulózy sa nachádza celulóza typu II. Premena celulózy typu I na typ II nie je vratná, pretože celulóza typu I je metastabilná a celulóza typu II je stabilná. Rôznymi chemickými úpravami je tiež možné produkovať celulózu typu III a IV [5].



Obr. 3 Chovanie sa molekúl celulózy vo vode. Čerpané z [6].

1.2.2 Vlastnosti a použitie celulózy

Celulóza je látka bez chuti a zápachu, je hydrofilná s kontaktným uhlom 20-30°. Je nerozpustná vo vode i vo väčšine organických rozpúšťadiel a to vďaka silným medzimolekulovým väzbám. Veľmi výhodnou vlastnosťou je jej biodegradabilita a chiralita. Medzi nevýhodné vlastnosti patria netaviteľnosť a netermoplastickosť, pri pôsobení tepla dochádza k tepelnej degradácii skôr, ako ku taveniu. Vzhľadom k týmto vlastnostiam nie je možné celulózu pretvárať bez chemických zmien a preto sa veľmi často používajú jej deriváty [3,5,7].

Mnoho z vlastností celulózy závisí na dĺžke jej reťazca alebo polymerizačnom stupni, teda počte glukózových jednotiek, ktoré tvoria makromolekulu. Celulóza získaná z dreva má typickú dĺžku polymérneho reťazca 300 až 700 jednotiek. Dĺžka reťazca bavlny a iných rastlinných vlákien, ako aj bakteriálnej celulózy sa pohybuje v rozmedzí 800 až 10 000 jednotiek. Molekuly s veľmi malou dĺžkou reťazca, známe ako celloextríny, získané rozštiepením celulózy, sú na rozdiel od celulózy s vyšším polymerizačným stupňom vodorozpustné.

Celulóza je rozpustná v cuprietylendiamine (CED), cadmiumetylendiamine (Cadoxen), N-methylmorpholine N-oxide a v zmesi lithium chlorid/dimetylformamid. Ten je používaný najmä pri výrobe regenerovanej celulózy, najmä viskózy a celofánu. Okrem celofánu, čo je označenie pre tenký transparentný film, je celulóza hlavnou

zložkou, ktorá sa používa pri výrobe papiera, lepeniek a textílií z bavlny, ľanu a ostatných rastlinných vlákien. Celulóza sa tiež používa na výrobu vodorozpustných lepidiel a adhezív, ktorými sú napríklad metylcelulóza a karboxymetylcelulóza. Mikrokryštalická celulóza a prášková celulóza sa používajú najmä ako inaktívne plnidlo v tabletách a zahusťovadlo v potravinárskom priemysle.

Celulóza má svoje využitie aj ako stabilná fáza počas tenkovrstvej chromatografie, vlákna z celulózy sú používané aj pri kvapalinovej filtrácii. V neposlednom rade sa celulóza používa na výrobu hydrofilných a vysoko absorpčných špongií [5].

1.2.3 Deriváty celulózy

Z technicky používaných polymérov majú deriváty celulózy najdlhšiu históriu. V súčasnosti sa používajú hlavne ako vstrekovacie a vytlačovacie hmoty pre výrobu fólií a náterových hmôt. Najväčšou nevýhodou derivátov celulózy je ich vyššia cena v porovnaní s veľkotonážnymi polymérmi ako sú napr. PVC a PS. Aj napriek tomu si deriváty celulózy udržujú veľký význam vďaka rade výhodných vlastností. K tým patria najmä príjemný omak, húževnatosť, ľahká farbitelnosť a dobrá súdržnosť s kovovými súčiastkami [3].

Vo všeobecnosti je možné rozdeliť deriváty celulózy na estery celulózy a étery celulózy.

1.2.3.1 Estery celulózy

Estery celulózy tvoria významnú a nezastupiteľnú skupinu priemyselne používaných polymérov. Medzi najvyužívanejšie patria nitráty celulózy, acetobutykrát a acetáty, ktoré vznikajú premenou celulózy s prebytkom anhydridu kyseliny. Pre estery celulózy sú charakteristické vlastnosti ako vysoká rázová húževnatosť, rýchla strata elektrostatického náboja, odolnosť voči vzniku trhlín pod napätím, príjemný omak a veľmi dobrá transparentnosť. Vďaka týmto vlastnostiam sú estery celulózy aplikované najmä ako termoplasty, izolačné fólie, povlaky, textilné vlákna, fotografické filmy a molekulárne zlúčeniny [3,8].

1.2.3.2 Étery celulózy

Étery celulózy nachádzajú veľké uplatnenie pri príprave lepidiel, zahusťovadiel a slúžia ako rôzne pomocné prostriedky. V menšej miere sa používajú ako plasty a pojivá pre špeciálne laky. Existuje mnoho typov éterov celulózy, ktoré sú ľahko dostupné a ekonomicky výhodné. Práca s nimi obvykle nie je obtiažna a zväčša nie sú toxické.

1.3 Karboxymetylcelulóza

Karboxymetylcelulóza (CMC) je derivát celulózy s karboxymetylovými skupinami viazanými na niektoré z hydroxylových skupín glukopyranózových monomérov, ktoré tvoria základný polymérny reťazec. Často sa používa sodná soľ karboxymetylcelulózy (CMC-Na). Sodná soľ karboxymetylcelulózy je vyrobená z celulózy, ktorá sa chemickou reakciou stane vodorozpustnou.

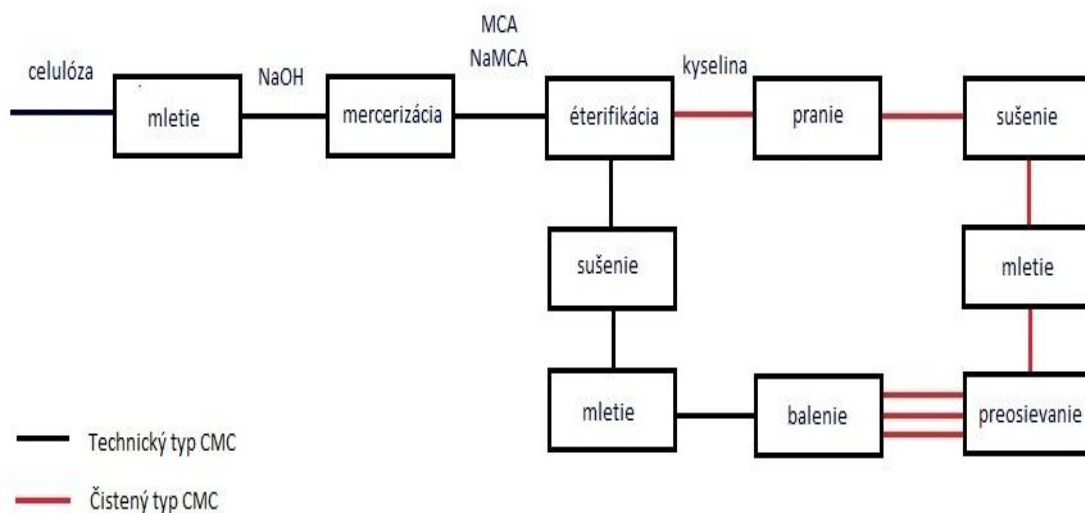
1.3.1 Výroba karboxymetylcelulózy

Ako už bolo spomenuté, karboxymetylcelulóza sa vyrába z celulózy. Pre najkvalitnejší produkt sa používa starostlivo vybraná celulóza. Ta sa následne ošetrí hydroxidom sodným, pričom vznikne tzv. alkalická celulóza. Vystavenie pôsobeniu hydroxidu sodného je dôležitým krokom, ktorý je nevyhnutný k dosiahnutiu homogénneho pretvorenia celulózy na alkalickú celulózu. Po tejto úprave je alkalická celulóza prístupná a ľahko reaguje s monochlóroctovou kyselinou (MCA). Okrem monochlóroctovej kyseliny je možné v tomto kroku použiť aj jej sodnú soľ (NaMCA). Po tzv. mercerizácii nasleduje éterifikácia CMC. Ďalšie operácie v procese výroby CMC sa líšia v závislosti na požadovanej výslednej čistote CMC.

Technický typ CMC je po éterifikácii usušený, rozomletý a následne preosievavý. Po komplementácii rôznych reakčných krokov obsahuje CMC zhruba 25-35 % zvyškov solí a to chloridu sodného a glykolátu sodného. Čistený typ CMC je na

rozdiel od technického typu po éterifikácii ešte vystavený účinku kyseliny. Po praní, sušení a mletí je rovnako ako technický typ CMC preosievavý [9].

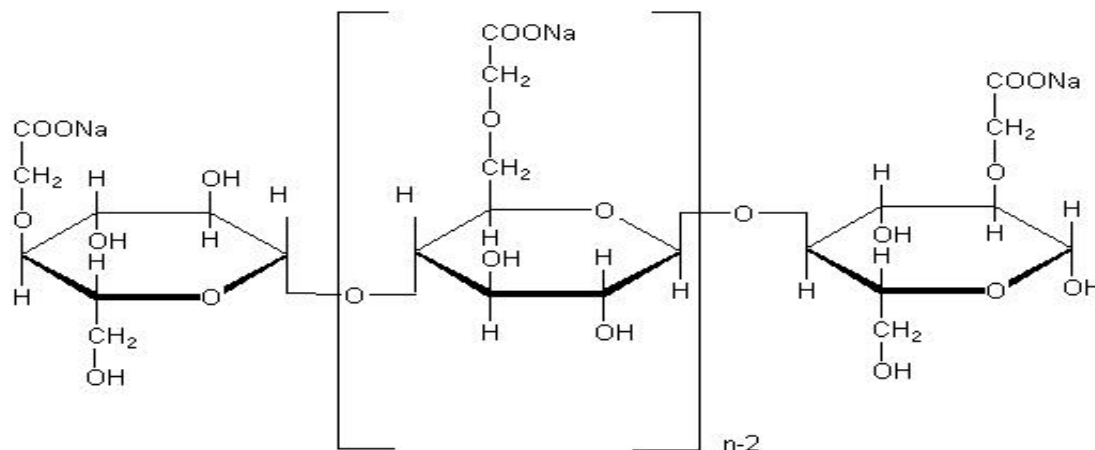
Na Obr. 4 je zobrazený zjednodušený postup výroby technického a čistého typu CMC.



Obr. 4 Postup výroby CMC. Čerpané z [9].

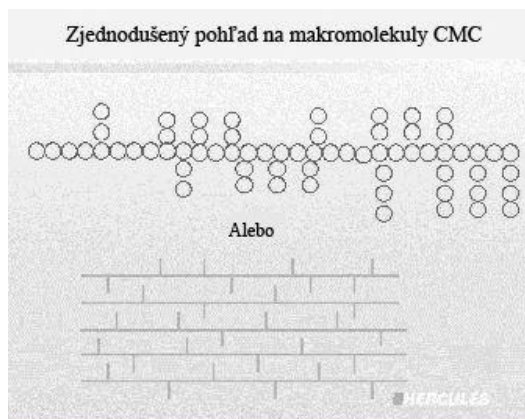
1.3.2 Štruktúra karboxymetylcelulózy

Štruktúra CMC je postavená na β (1 \rightarrow 4)-D-glukopyranózovom polymérnom reťazci celulózy. Prípravou je možné dosiahnuť rôzne stupne substitúcie, avšak najčastejšie sa pohybujú v rozmedzí 0,5- 1,5 derivátov na jednu monomérnu jednotku [9,10]. Makromolekuly CMC sú vo všeobecnosti o niečo kratšie ako makromolekuly natívnej celulózy. Natívna celulóza má na každej glukózovej jednotke tri hydroxylové skupiny, ktoré dokážu tvoriť silné vodíkové väzby s vedľajšími makromolekulami a preto činia celulózu nerozpustnou.



Obr.5 Štruktúrny vzorec karboxymetylcelulózy. Čerpané z [11].

Ideálnu štruktúru CMC charakterizuje Obr. 5. Z tejto štruktúry je patrné, že jedna z hydroxylových skupín každej monomérskej jednotky je substituovaná. Ak by boli aj zvyšné dve hydroxylové skupiny substituované, nadobudne CMC stupeň substitúcie 3.0. Stupeň substitúcie 3.0 je teoretické maximum, ktoré môže CMC dosiahnuť.



Obr. 6 Zjednodušený pohľad na makromolekuly CMC. Čerpané z [6].

Obr.6 je zjednodušeným pohľadom na molekuly CMC. Karboxymetylové skupiny vyčnievajú zo základného reťazca a preto nedovoľujú hydroxylovým skupinám dostatočne sa priblížiť a vytvoriť vodíkovú väzbu so susednými molekulami. Výsledkom je, že voda môže vklázať medzi molekuly CMC a hydratovať ich. Makromolekuly sa pôsobením vody oddeľujú a tak hydratovaná CMC prechádza do formy roztoku [11].

1.3.3 Vlastnosti karboxymetylcelulózy

CMC je prášok bielej, až nažltlej farby, bez zápachu, je netoxický, nealergický a silne hygroskopický. Ľahko sa rozpúšťa vo vode a prechádza v koloid, v mierne až stredne alkalickom prostredí tvorí roztok s vysokou viskozitou.

CMC v práškovej forme je stabilná na svetle a pri pôsobení tepla. Zmena farby prášku nastáva pri teplotách 190-205 [°C]. CMC je biodegradabilná a biokompatibilná, čo ju predurčuje k širokej škále použitia [6,9]. CMC má mnoho zaujímavých vlastností, najmä ak je rozpustená vo vode. Jednou z najdôležitejších vlastností je, že je schopná prepožičiavať týmto roztokom viskozitu.

1.3.3.1 Viskozita roztoku karboxymetylcelulózy

Roztoky CMC môžu byť pripravené vo veľkom rozsahu viskozít, podľa požadovanej aplikácie. Produkty z CMC sa vyznačujú rôznou molekulovou hmotnosťou od nízkomolekulárnych polymérov po polyméry s vysokou molekulovou hmotnosťou. Experimentálne bolo zistené, že viskozita CMC roztoku sa líši ak sú použité rôzne spôsoby miešania, pumpovania, či strižných síl. Viskozita nízkomolekulárnej CMC je takmer neovplyvňovaná šmykovou rýchlosťou, pretože vlastnosti toku roztoku sú takmer Newtonovské [9,12].

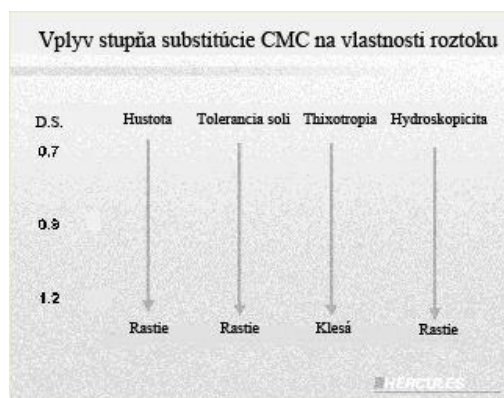
Viskozita je obecné priamo úmerná priemernej dĺžke reťazca, či polymerizačnému stupňu, čiže čím vyšší je stupeň polymerizácie, tým väčšia je viskozita. Viskozita CMC roztoku je závislá taktiež na jeho koncentrácii. Pri dvojnásobnej koncentrácii CMC v roztoku sa zvýši jeho viskozita osem až desaťkrát. Teplota roztoku má tiež vplyv na jeho viskozitu. Viskozita je na teplote vratne závislá. To znamená, že so zvyšujúcou sa teplotou viskozita klesá, avšak po znížení teploty na počiatočnú hodnotu roztok nadobudne pôvodnú viskozitu. Zahrievaním roztoku po určitú dobu na teplotu prevyšujúcu 100 [°C] nastáva u niektorých typov CMC trvalá strata viskozity spôsobená depolymerizáciou. Viskozita roztokov CMC je stabilná

v širokej škále pH. Pri pH v rozmedzí 11 až 12 je viskozita ovplyvnená prevažujúcou koncentráciou elektrolytu. Pri $\text{pH} < 4$ prevláda kyslá forma CMC kedy Na^+ je nahradený H^+ . Tento typ CMC je nerozpustný vo vode a spôsobuje pokles viskozity. Avšak CMC s vysokým stupňom substitúcie a špeciálne typy stabilné v kyslom prostredí, vykazujú dobrú viskozitu aj vo veľmi nízkom pH.

Ďalším faktorom, ktorý ovplyvňuje viskozitu roztokov CMC je účinok anorganických solí. Ten sa odvíja najmä od schopnosti katiónu soli vytvárať rozpustnú soľ s CMC. Ich kompatibilita závisí okrem katiónu na koncentrácii anorganických solí a CMC. Elektrolyty zásadne vplývajú na chovanie sa CMC molekúl. Ak sú molekuly vystavené pôsobeniu rôznych druhov elektrolytov (solí, kyseliny, či zásady), mení sa konfigurácia molekúl (stáčajú sa) a to často vedie k zníženiu viskozity. Tento jav sa nazýva polyelektrolytický efekt.

1.3.3.2 Stupeň substitúcie (D.S.)

Ďalšou z dôležitých vlastností CMC je stupeň substitúcie (Degree of substitution). Neovplyvňuje len rozpustnosť CMC molekuly, ale aj vlastnosti roztoku. Podľa definície je D.S. priemerným počtom karboxymetylových skupín na jednu anhydroglukózovú jednotku. Vyššie stupne substitúcie obvykle zlepšia rozpustnosť CMC a zvýšia stabilitu viskozity za prítomnosti solí, alebo nízkeho pH. Ako už bolo uvedené v kapitole 1.3.2, teoretické maximum D.S. pre CMC je 3.0.



Obr.7 Vplyv stupňa substitúcie CMC na vlastnosti roztoku. Čerpané z [6].

Typy CMC s vysokým stupňom substitúcie nie sú citlivé na pôsobenie elektrolytov tak ako typy so stredným, či malým stupňom substitúcie. Dôvodom toho je, že aj keď niektoré zo sodíkových iónov CMC budú nahradené, v reťazci ostane dostatočné množstvo takých, ktoré budú neporušené a budú tak udržiavať viskozitu. So zvyšujúcim sa stupňom substitúcie CMC rastie tolerancia na obsah soli v elektrolytoch a zároveň sa znižuje tixotropné chovanie CMC, *Obr. 7.*

1.3.3.3 Odolnosť karboxymetylcelulózy voči degradácii

CMC má všeobecne dobrú odolnosť voči degradácii, avšak enzýmy, alebo oxidanty môžu spôsobiť jej degradáciu. Enzýmy ako také, alebo produkované mikroorganizmami môžu rozrušiť makromolekuly CMC a tým nevratne znížiť viskozitu. Jedná sa najmä o baktérie vyskytujúce sa v životnom prostredí. Možnosťou, ako zabrániť enzymatickému rozkladu CMC je zastaviť rast mikroorganizmov. To je možné vykonať pridaním konzervatívov, alebo tepelnou úpravou. Ku zlikvidovaniu mikroorganizmov hostujúcich na CMC postačuje zahrievanie na 80 [°C] po dobu 30 min., alebo 1 min. za teploty 100 [°C]. K úplnej deaktivácii prípadných celulólytických enzýmov je nutné použiť vyššiu teplotu, alebo/ aj dlhší expozičný čas. Konzervatívami vhodnými k zabráneniu enzymatickému rozkladu sú formaldehyd, fenol, thymol, ozychynolin, 2-bifenyol. Pre CMC používané v potravinárstve, kozmetike a farmácii sú to najmä propionan sodný, benzoan sodný a sorbáty- sodné a draselné soli.

K oxidačnej degradácii dochádza v alkalickej prostredí a za prítomnosti kyslíka. Oxidanty, ako napríklad chlór, alebo peroxid vodíka túto degradáciu urýchľujú. Taktiež ióny kovov, ako je Fe^{+} degradácii napomáhajú. Aby sa zabránilo oxidačnému rozkladu, je nutné aby CMC nebola vystavovaná vzduchu dlhšie ako je nevyhnutné, hlavne pri vyšších teplotách a pH. V prípade dlhodobého skladovania by mali byť CMC roztoky zakonzervované čo najskôr po vyrobení, a ak je to možné, udržiavané v neutrálnom pH, a najmä bez prítomnosti vzduchu a svetla.

1.3.3.4 Skladovateľnosť karboxymetylcelulózy

Keďže je CMC ako derivát celulózy biodegradabilná, má určitú dobu skladovania. Najdôležitejším krokom k udržaniu najdlhšej uchovateľnosti CMC je správne skladovanie. CMC je silne hygroskopická a ľahko absorbuje vlhkosť z okolia. Je preto nutné skladovať CMC v uzavretých nádobách, na suchom mieste. Ak je CMC skladovaná tak, ako je doporučené, väčšina jej typov ostáva v takmer nezmenenom stave zhruba 3 roky. Napriek tomu sa nedoporučuje skladovať CMC dlhšie ako rok, pretože drobným chemickým zmenám sa vyhnúť nemôže. Je preto vhodné, aby boli vlastnosti CMC preventívne skontrolované každých 6 mesiacov. Toto je dôležité najmä u typov s vysokou viskozitou, keďže viskozita je skladovaním veľmi ovplyvniteľná. Samozrejmosťou je používanie čistých priestorov a pomôcok pri manipulovaní s CMC, aby sa zabránilo mikrobiálnej kontaminácii.

1.3.3.5 Biodegradabilita karboxymetylcelulózy a jej vplyv na životné prostredie

CMC ani jej medziprodukty nemajú žiadny negatívny vplyv na životné prostredie. Toxikologickými testami bolo dokázané, že ani biologicky upravené typy CMC nevykazujú toxicitu. Rýchlosť degradácie CMC závisí na jej molekulovej hmotnosti. Stupeň substitúcie a miera biodegradácie majú inverzný vzťah, teda so zvyšujúcim sa stupňom substitúcie klesá rýchlosť enzymatickej degradácie. Počas testovania biodegradácie všetkých typov CMC bolo zistené, že sa kompletne rozložili.

1.3.3.6 Kompatibilita karboxymetylcelulózy s inými polymérmi

CMC je kompatibilná so širokou škálou neionogénnych derivátov celulózy a to v rôznych koncentráciách. Pri výrobe zmesí je vhodné vybrať taký derivát, ktorý má približne rovnakú hodnotu viskozity ako má CMC. Zmes CMC a neiónogénnych celulóзовých derivátov často vykazuje synergický efekt, preto je viskozita vyššia než by sa dalo očakávať.

Synergický efekt je tiež zjavný i u zmesi CMC s niektorými polysacharidmi, napr. s guarovou gumou. CMC je plne kompatibilná so všetkými polysacharidmi, v zmesi s niektorými, napr. alginátmi, či xantanovou gumou je nameraná viskozita zhodná s predpokladanou.

1.3.4 Príprava roztoku karboxymetylcelulózy

Na vplyv finálnej viskozity CMC roztoku má vplyv rozpúšťadlo, chemická povaha použitého CMC ale aj spôsob, akým je CMC rozpúšťaná. Keďže CMC je silne hygroskopická, po pridaní do vody je okamžite hydratovaná a má tendenciu vytvárať zhluky. Kľúčovým je teda pri rozpúšťaní CMC navlhčiť všetky jej častice skôr, než vzrastie viskozita roztoku a zabrániť tým zhlukovaniu častíc. Miešacie zariadenie preto musí vytvárať silný vodný vír a udržiavať tekutinu v neustálom pohybe počas celého rozpúšťania CMC prášku.

CMC sa rozpúšťa veľmi dobre v studenej i teplej vode, nie je teda na teplote závislé, avšak viskozita rozpúšťadla i rozpúšťaného CMC je nižšia pri vyššej teplote. Znamená to, že so zvyšujúcou sa teplotou sa zvyšuje stupeň rozpustenia CMC. Ak je možné pri príprave CMC roztoku použiť zahrievanie, doporučuje sa teplota 50 [°C] až 60 [°C]. Rýchlosť rozpúšťania CMC prášku je závislá i na veľkosti častíc. CMC s menším priemerom častíc sa samozrejme rozpustí skôr, ako CMC toho istého druhu s časticami, ktoré sú väčšie. Možností ako pripraviť roztok z CMC je niekoľko. Spôsoby prípravy CMC roztoku z prášku sú uvedené nižšie.

- Pridávanie suchého prášku CMC do vody
 - CMC prášok sa pridáva do vodného víru dostatočne pomaly aby boli rozptýlené všetky častice a nezhlukovali sa, ale aj dostatočne rýchlo, aby bolo pridané celé množstvo prášku do doby, kým rapídne nevzrastie viskozita (kým vír nezanikne)
 - Tento spôsob sa využíva vo vysoko kontrolovaných zariadeniach, keďže je náročný
- Tzv. „suché miešanie“

- CMC prášok sa najskôr mieša s inými suchými ingredienciami (napr. s cukrom) a potom sa pridáva do vodného roztoku. Častice, v tomto prípade cukor, udržiavajú CMC častice v dostatočnej vzdialenosti od seba a zabraňujú tým ich zhlukovaniu.
- K zabráneniu zhlukovania sa používa 5-10 častíc cukru na 1 časticu CMC.
- Klasická technika rozpúšťania CMC prášku.
- Dispergovanie prášku CMC vo vode miešateľnom nerozpúšťadle
 - CMC môže byť rozptýlené v glyceríne, etanole, propylénglykole apod. a následne je pridávané do vody
 - Týmto spôsobom sa v potravinárskom priemysle disperguje CMC prášok do kukuričného sirupu a potom sa za stáleho miešania pridáva do vody
 - Tento spôsob sa využíva v určitých odvetviach napríklad pri povlakovaní papiera, či dosiek
 - Zlepšuje manipuláciu so suchou CMC a tiež odpadáva nutnosť použitia špeciálnych nádrží, ktoré slúžia k prvotnému rozpusteniu CMC
- Miešanie za pomoci mixéra
 - Používa sa mixér z nerezovej ocele
 - CMC prášok sa dávkuje cez hladkú nálevku do tryskového eduktoru, kde je dispergovaný vysokou rýchlosťou vodného víru. Každá častica je samostatne hydratovaná a za optimálnych podmienok opúšťa eduktor CMC hydratovaná na 80-90%.

1.3.5 Siet'ovanie karboxymetylcelulózy

Pod pojmom siet'ovaný polymér sa rozumie makromolekulárna látka, ktorej reťazce sú pospájané chemickými väzbami tak, že tvoria trojrozmernú priestorovú sieť. Vznik týchto sietí je podmienený prítomnosťou aspoň dvoch bifunkčných monomérov, či zosiet'ovaním lineárneho alebo rozvetveného polyméru. Siet'ovaním sa vo všeobecnosti zlepšujú fyzikálno-mechanické vlastnosti polyméru a jeho tvarová stálosť za zvýšených teplôt. Stupeň zosiet'ovania ovplyvňuje najmä vodorozpustnosť polyméru.

Sieťovanie môže byť prevedené jednak chemickými reakciami, tak aj tepelným spracovaním. V prípade CMC je aj po zosieťovaní jej makromolekula stále veľmi hydrofilná a má schopnosť absorbovať a udržať značné množstvo vody, či vodného média. Táto schopnosť v kombinácii s tým, že CMC je stále biodegradabilná, predurčuje CMC na použitie ako superabsorbent. Zosieťované druhy CMC, nazývané sodná soľ celulózy (croscarmellose cellulose) sa vo farmaceutickom priemysle využívajú ako rozvoľnovadlá v tabletách [6,7,9]. Sieťovanie CMC je možné vykonávať pomocou epichlórhydrínu. Pri tejto forme sieťovania klesá rozpustnosť CMC, avšak zvyšuje sa jej botnanie [13].

Ďalšími možnosťami sieťovania CMC je sieťovanie fotoiniciátorom, [14], alebo gamma žiarením. CMC prevedené do vysoko koncentrovaného roztoku je možné sieťovať gamma žiarením, aj keď sú deriváty celulózy považované za polyméry degradujúce pri ožarovaní. Pre tento spôsob sieťovania sú vhodné nielen vysoké koncentrácie CMC v roztoku, ale i vysoké stupne D.S. U roztokov s D.S. 0,7 a koncentráciou menej ako 5%, dochádza ku sieťovaniu v oveľa menšej miere ako u vyšších koncentrácií. Je to spôsobené tým, že v takto zriedených roztokoch sú molekuly CMC vzdialené od seba natoľko, že nedochádza k chemickým reakciám medzi nimi a teda ani k značnému sieťovaniu. Ideálnym roztokom k sieťovaniu rádiáciou je CMC s D.S. 1,32 a koncentráciou 20obj.% . CMC v pevnom stave následkom ožarovania degraduje, čo je charakteristické rapídnu stratou viskozity roztoku. Toto je typické pre polysacharidy ako je škrob, algináty i chitosan, kedy ožarovaním nastáva rozklad glykosidických väzieb [15, 16].

1.3.6 Použitie CMC

CMC sa používa v mnohých oblastiach. Svoje využitie nachádza v potravinárstve, farmaceutickom priemysle, papiernictve, textilnom priemysle a mnohých iných. Používa sa ako suspenzný prostriedok, zahusťovadlo, pojivo, stabilizátor, či ako ochranný koloid, ktorý udržuje suspendované častice stabilné v suspenzii. CMC sa vyrába aj vo forme filmu, ktorý je mechanicky a chemicky odolný. Hydrogély vyrobené z CMC nachádzajú využitie najmä v medicíne [14].

1.4 Elektrostatické zvlákňovanie

Elektrostatické zvlákňovanie, inak povedané electrospinning, je jednoduchý spôsob vytvárania vlákien, pričom sú využité elektrostatické sily. Electrospinningom je možné vytvárať vlákna s priemerom pohybujúcimi sa od <100 [nm] až po niekoľko mikrometrov, a to zo širokej škály syntetických, či prírodných polymérov. Táto metóda využíva elektrické pole s vysokým napätím k formovaniu pevných vlákien z polymérneho systému, či už je to polymérny roztok, alebo tavenina [4,17]. Parametre, ktoré vo všeobecnosti ovplyvňujú elektrostatické zvlákňovanie môžu byť rozdelené na vlastnosti roztoku a procesné podmienky. Vlastnosti roztoku tvorí molekulová hmotnosť, viskozita, povrchové napätie, konduktivita roztoku a dielektrická konštanta. Na výslednú morfológiu vlákien majú najväčší vplyv práve vlastnosti zvlákňovaného roztoku. Povrchové napätie môže čiastočne za vznik „korálok“ pozdĺž vlákna. Viskozita roztoku a elektrické vlastnosti majú vplyv na mieru predĺženia vlákien a priamo tým ovplyvňujú i priemer vlákien. Medzi procesné podmienky patrí aplikované napätie, teplota roztoku, typ kolektora, priemer zvlákňovacej ihly či tyčky a ich vzdialenosť od kolektora. Procesné podmienky však neovplyvňujú morfológiu vlákien až v takej miere ako vlastnosti roztoku [17,18,19]. Elektrostatické zvlákňovacie zariadenie použité pre túto diplomovú prácu je podrobne popísané a zobrazené v kapitole 2.2.1 experimentálnej časti.

1.4.1 Elektrostatické zvlákňovanie polysacharidov

Počet štúdií, ktoré sa venujú elektrostatickému zvlákňovaniu polysacharidov a ich derivátov využívaných v medicíne v posledných rokoch dramaticky vzrástol. Zo všetkých spôsobov tvorby nanovláken sa pri výrobe nanovláken z polysacharidov ukázal ako najvhodnejší práve electrospinning.

Pri elektrostatickom zvlákňovaní **alginátu** bolo zistené, že aj keď je alginát ľahko rozpustný vo vode, je ťažké z neho vytvoriť súvislejšiu nanovláknennú vrstvu, pretože jeho molekuly vo vode zaujímajú pevnú a rozšírenú konformáciu. Najlepší výsledok bol dosiahnutý zmiešaním alginátu s druhým syntetickým vodorozpustným polymérom, napr. PVA alebo PEO v pomere 50/50.

Chitosan je náročné elektrostaticky zvlákniť, pretože vo vodných roztokoch kyselín má polykationický charakter. Tento polykationický charakter silne zvyšuje povrchové napätie roztoku a pri zvlákňovaní musí byť teda použité vysoké napätie. Napriek tomu sa podarilo zvlákniť chitosan v 90%-nom vodnom roztoku kyseliny octovej. Keďže zvlákňovanie samotného chitosanu je náročné, boli použité iné prírodné a syntetické polyméry, s ktorými sa chitosan zmiešal podobne, ako alginát. Medzi tieto polyméry patrí najmä PEO, PVA, PLA, SF (hodvábny fibroín) a kolagén.

Problémom zvláknenia **kyseliny hyaluronovej** (HA) je vysoká viskozita a povrchové napätie jej vodného roztoku. Okrem toho silné retenčné vlastnosti HA spôsobujú, že nedochádza k dostatočnému odparovaniu rozpúšťadla. K zvlákňovaniu HA sa používajú zmesi HA s PEO alebo so želatínou.

K elektrostatickému zvlákneniu **celulózy** sa používajú iónové kvapaliny. Problémom je nízka prchavosť rozpúšťadla, napríklad NMMO. K zvlákňovaniu sa používajú rôzne zmesi s prírodnými polymérmi [20].

1.4.1.1 Elektrostatické zvlákňovanie karboxymetylcelulózy

Frenot a spol. sa pokúsili elektrostaticky zvlákniť CMC 4 rôznych druhov a to pomocou zvlákňovacej ihly. Jednotlivé druhy CMC sa od seba líšili molekulovou hmotnosťou, a D.S., vid' *Tab.1*.

Tab. 1 Vlastnosti CMC použitých pri zvlákňovaní z ihly.

Typ CMC	Molekulová hmotnosť(g/mol)	D.S.
CMC A	120,000	0,72
CMC B	280,000	0,77
CMC C	350,000	1,24
CMC D	250,000	0,72

Každá zo vzoriek CMC uvedených v tabuľke bola zmiešaná s PEO v pomere 1:1 a následne rozpustená vo vode. Maximálna možná koncentrácia, ktorá bola vhodná ku elektrostatickému zvlákňovaniu bola 8% obj.(4% CMC / 4% PEO). Viskozita týchto

roztokov sa pohybovala medzi 10-740 [Pa.s]. Zvlákňovanie prebiehalo pri napätí 35 [kV] a vzdialenosť ihly od kolektora bola 200 [mm]. CMC A, B, a C tvorili veľmi podobné vlákna, ich priemery sa pohybovali medzi 200-250 [nm]. Keďže CMC A, B aj C majú rôzne molekulové hmotnosti, a tiež iné hodnoty D.S., a aj napriek tomu sú si vlákna týchto typov CMC podobné. Preto sa predpokladá, že elektrostatické zvlákňovanie je nezávislé na molekulovej hmotnosti, ani D.S. CMC. Zistilo sa však, že veľmi zásadný vplyv na priebeh zvlákňovania, ale najmä na výsledné vlákna má homogenita substitúcie. CMC typu D má blokovo substituované karboxymetylové skupiny, a teda aj silnú asociáciu nesubstituovaných častí molekuly v roztoku prostredníctvom intramolekulárnych síl. To spôsobilo vznik „korálok“ na nanovláknach, i medzi nimi. Maximálna koncentrácia pre zvláknenie tohto typu je 6% obj. (3% CMC D /3% PEO). Tak ako D.S. a molekulová hmotnosť, ani koncentrácia CMC v roztoku nie je pre elektrospinning až tak zásadná, keďže vlákna zo 6%-ného roztoku sú podobné tým z 8%-ného. Po zvláknení bol PEO z vrstiev extrahovaný, a to pomocou etanolu a urýchľovača, za pôsobenia tlaku 2000 barov a teploty 80 [°C] po dobu 10 min., pričom CMC vlákna ostali neporušené, s výnimkou CMC D.

Výsledky týchto analýz naznačujú, že v CMC D je iná distribúcia PEO ako v ostatných typoch CMC. Na vzhľad vlákien a vrstiev, ich morfológiu a rovnomerné rozloženie má tak vplyv najmä homogenita substitúcie CMC. Defekty, tzv. korálky, po extrahovaní PEO ostali na vrstve, teda s najväčšou pravdepodobnosťou sú CMC charakteru. Nerovnomerná distribúcia substituentov v reťazci CMC má za následok rôznu distribúciu PEO v bikomponentných nanovláknach [17].

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1 Cieľ experimentu a jeho priebeh

Hlavný cieľ experimentálnej časti tejto práce spočíva v definovaní polyméru CMC s optimálnou molekulovou hmotnosťou vhodného k tvorbe nanovlákných vrstiev. Cieľom bolo vytvoriť nanovlákné vrstvy z CMC alebo jej zmesi s iným polymérom pozostávajúcich z čo najvyššieho obsahu CMC. Súčasne bolo žiaduce vytvoriť vrstvu s čo najjemnejšími vláknami a s minimálnym výskytom nežiaducich štruktúrnych defektov. Ďalšou úlohou bolo posúdiť vplyv rozpúšťadla alebo ich zmesí na proces elektrostatického zvlákňovania a morfológiu vytvorených nanovláken. Nanovlákné vrstvy boli vytvorené v priestoroch katedry netkaných textílií Technickej univerzity v Liberci metódou bezihlového elektrostatického zvlákňovania. V neposlednom rade bolo úsilím experimentu nájsť optimálne podmienky stabilizácie nanovlákných vrstiev proti vode.

Priebeh experimentu:

- Príprava roztokov
- Meranie dynamickej viskozity, povrchového napätia a pH roztokov
- Elektrostatické zvlákňovanie roztokov
- Tvorba snímok nanovlákných vrstiev pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu VEGA TS 5130
- Spracovanie snímok nanovlákných vrstiev softwarom NIS-Elements 3.1. a meranie priemerov vlákien
- Tvorba sieťovacieho roztoku a sieťovanie
- Meranie reflexných IR spektier vzoriek nanovláken na prístroji FTIR Spectrometer Spectrum-One

2.2 Popis použitých meracích metód, prístrojov, zariadení a programov

2.2.1 Elektrosvláknovacie zariadenie

K zvlákneniu všetkých polymérnych zmesí CMC bola použitá metóda bezhlového elektrostatického zvlákňovania, pričom zvlákňovanie prebiehalo z voľnej hladiny polyméru. Elektrosvláknovacie zariadenie slúži k rýchlemu overeniu zvlákniteľnosti nových polymérov. Použité zariadenie je znázornené na *Obr. 8*



Obr.8 Zariadenie pre elektrostatické zvlákňovanie z voľnej hladiny polyméru

1- uzemnenie kolektora, 2-kolektor so substrátom, 3-kvapka polymérneho roztoku, 4- zvlákňovacia elektróda, 5- prívod napätia zo zdroja VN

Na *Obr.8* je zobrazené laboratórne zvlákňovacie zariadenie so spodnou valcovou oceľovou elektródou s priemerom 10 [mm], na ktorú bol polymér aplikovaný v kvapkovom množstve. Elektrosvlákňovacie zariadenie slúži k rýchlemu overeniu zvlákňiteľnosti nových polymérov. Pôsobením elektrického napätia sa medzi hrotom, ktorý je záporne nabitý a kolektorom, ktorý je uzemnený, vytvára elektrostatické pole. Kvapka polyméru sa vplyvom napätia deformuje a dochádza k tvorbe Taylorových kužeľov. Ďalším zvýšením elektrického poľa je dosiahnutá kritická hodnota elektrickej sily. Táto sila je schopná prekonať povrchové napätie roztoku alebo taveniny a v dôsledku toho spôsobí vypudenie nabitého prúdu kvapaliny z hrotu Taylorovho kužeľa. Počas nestabilnej dráhy polymérneho roztoku od zvlákňovacieho hrotu ku kolektoru dochádza k stenčovaniu a predlžovaniu vlákien a tiež k odparovaniu rozpúšťadla. Na substráte umiestneného na kolektore vytvárajú vznikajúce vlákna nanovláknú vrstvu [21,22].

2.2.2 Tenzometer KRÜSS K9

Povrchové napätie bolo merané na digitálnom tenzometri K9 od firmy Krüss. Tato metóda je statická, na meranie sa používa zvisle zavesená platinová doštička obdĺžnikového tvaru, ktorej povrch je kvôli lepšiemu zmáčaniu zdrsnený. Po kontakte spodnej hrany doštičky s kvapalinou je doštička vtáňovaná do kvapaliny. Povrchové napätie je veľmi dôležitou veličinou z hľadiska tvorby nanovláken v elektrostatickom poli. Keďže povrchové napätie je závislé na teplote, všetky testované roztoky boli vopred klimatizované na teplotu 20 ± 3 [°C]. V experimentoch bol sledovaný vplyv koncentrácie CMC na povrchové napätie roztokov, a tiež vplyv PAL na povrchové napätie.

2.2.3 Rotačný viskozimeter HAAKE RotoVisco 1

Viskozita roztokov bola meraná rotačným viskozimetrom HAAKE RotoVisco 1. Regulovateľná rýchlosť motora a točivého momentu meracieho systému zabezpečuje presnosť a spoľahlivosť prístroja. Prístroj je určený k štúdiu viskoelastických vlastností kvapalín.

Viskozita polymérnych roztokov bola meraná pri konštantných i stúpajúcich otáčkach. Úlohou týchto meraní bolo preskúmať závislosť viskozity na koncentrácii CMC v roztoku (viď. príloha I.) a tiež vplyv aditív na výslednú viskozitu.

2.2.4 Rastrovací elektrónový mikroskop VEGA TS 5130

Snímky nanovlákných vrstiev boli zhotovované rastrovacím elektrónovým mikroskopom VEGA TS 5130 od firmy Tescan, s.r.o. VEGA TS 5130 je plne počítačom riadený mikroskop. Je určený na pozorovanie povrchov pri veľkom zväčšení a s veľkou hĺbkou ostrosti, k zaznamenávaniu a archivovaniu zväčšených obrazov v štandardnom obrazovom formáte na počítačové záznamové médiá. Rozlíšenie prístroja je 3,5 [nm] a zväčšenie 20 až 500 000. Skúmaná vzorka musí byť dopredu upravená a to naprášením vrstvy zlata o hrúbke 10-30 [nm] v prístroji SCD 030 [23].

2.2.5 NIS-Elements 3.1.

Všetky nanovlákné snímky vytvorené rastrovacím elektrónovým mikroskopom VEGA TS 5130 boli spracované pomocou obrazového analyzátora NIS-Elements 3.1. Obrazová analýza najčastejšie slúži k matematickému vyhodnoteniu informácií, ktoré poskytujú mikroskopické metódy. Jedná sa o software, ktorý umožňuje objektívne meranie distribúcií veľkosti a morfológických parametrov častíc. Pomocou tohto softwaru je obvykle možné v aktívnom móde snímať obrazy z rôznych zdrojov, archivovať, alebo ručne ich premeriavať [24].

2.2.6 FTIR Spektrometer Spectrum-One (Perkin-Elmer, USA)

Meranie reflexných IR spektier vzoriek nanovlákných vrstiev bolo uskutočnené na prístroji FTIR Spektrometer Spectrum-One (Perkin-Elmer, USA). Na meranie bola použitá reflexná technika pomocou ATR nástavca na kryštále zo ZnSe.

FTIR je skratka z angl. Fourier transform infrared (spectroscopy) označujúca experimentálnu spektroskopickú techniku. Metóda je založená na absorpcii infračerveného žiarenia pri prechode vzorkou, pri ktorej prebehnú zmeny rotačne vibračných energetických stavov molekuly v závislosti na zmenách dipólového momentu molekuly. Výsledné infračervené spektrum je funkčnou závislosťou energie, väčšinou vyjadrenej v percentách transmitancie alebo jednotkách absorbancie na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia [25].

2.3 Charakteristika použitého polyméru a chemických zlúčenín

2.3.1 Zvlákňované polyméry

V experimente tejto práce boli ako hlavné zložky zmesi použité tieto polyméry:

- **Karboxymetyl celulóza (CMC)** – typ Cekol 150, technický typ s molekulovou hmotnosťou približne 130,000 [g/mol], D.S. 0,75-0,85, jeho dodávateľom je firma CP Kelco, Nemecko. Vlastnosti CMC sú podrobne popísané v teoretickej časti v kapitole 1.3.3 teoretickej časti.
- **Polyvinylalkohol (PVA)** - obchodný názov Sloviol[®]R s molekulovou hmotnosťou 130,000 [g/mol], od firmy Novácké chemické závody a.s. Sloviol[®]R je číra, mierne nažltlá kvapalina charakteristickej éterovej vône s koncentráciou 16 hmot.%. Je to netoxická látka, hygienicky nezávadná a biologicky rozložiteľná. Sloviol[®]R je vo vode rozpustný a je odolný voči väčšine organických rozpúšťadiel. Vyrába sa alkalickou hydrolýzou

polyvinylacetátu v metanole a používa sa ako ochranný koloid a stabilizátor emulzií polymérov [26].

- **Želatína z kože studenovodných rýb** - typ G7041 od firmy Sigma-Aldrich , USA, molekulová hmotnosť 60 [kDa].
- **Želatína z prasačej kože** Typ G 1890 A- prášok, rozpustený v zmesi 99% kyseliny octovej a vody 3,92/1 , na 10,6 hmot.%. Želatína bola pripravená na magnetickom miešadle za pomoci samariového miešadla. V experimente bola použitá želatina od firmy Sigma-Aldrich.

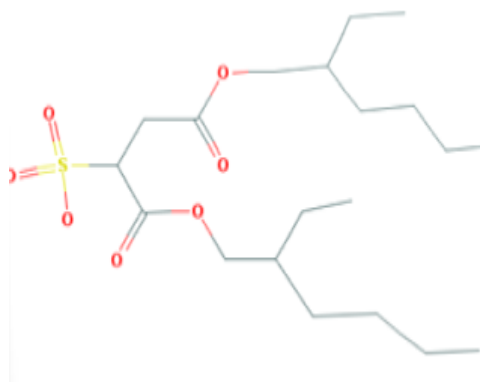
Želatína obecné je heterogénna zmes s vysokou molekulovou hmotnosťou, je tvorená vodorozpustnými bielkovinami získanými z kolagénu. Obsahuje pomerne vysoké množstvo niektorých aminokyselín, ako je Gly, Pro, a Ala. Hojne sa používa ako prísada do jedla pre zlepšenie textúry. Rybia želatína má podobnú reaktivitu ako iné živočíšne želatíny. Aldehydy, ako formaldehyd, glutaraldehyd či glyoxal za určitých podmienok umožňujú tento typ želatíny zosieťovať. Želatína je rozpustná vo vode, v glycerole a kyseline octovej, nerozpúšťa sa v bežných rozpúšťadlách ako sú alkoholy, chlórform, benzén, acetón, oleje a pod. [27,28,29].

2.3.2 Použité chemické zlúčeniny

Ďalšími zložkami zvlákňovacích roztokov boli okrem vyššie uvedených polymérov tieto chemické zlúčeniny:

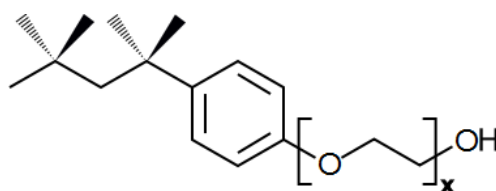
- **Spolion 8**-- obchodný názov pre dioctyl sulfosuccinic acid, povrchovo aktívna látka, zmáčadlo, solubilizátor hojne používaný vo farmaceutickom a potravinárskom priemysle.

Sumárny vzorec Spolionu 8 je $C_{20}H_{38}O_7S$, molekulová hmotnosť 422,57652 [g/mol][30]. Štruktúrny vzorec Spolionu 8 je uvedený na *Obr. 9*



Obr. 9 Štruktúrny vzorec Spolionu 8. Čerpané z [30].

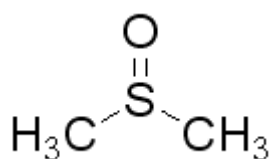
- **Triton X-100** -obchodný názov pre oktylfenol ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) je neiónogenná povrchovo aktívna látka, ktorá má hydrofilné polyethylénoxidové skupiny (v priemere 9,5 jednotiek ethylénoxidu) a uhlíkaté lipofilné, či hydrofóbne skupiny a je teda rozpustný vo vode. Ďalšími vhodnými rozpúšťadlami pre Triton X 100 sú benzén, xylén, etylén, izopropanol, etyléndichlorid a i. Kvapalina je priehľadnej, až priesvitnej farby s molekulovou hmotnosťou 625 [g/mol] [31,32]. Štruktúrny vzorec Tritonu X 100 je uvedený na Obr.10



Obr.10 Štruktúrny vzorec Tritonu X 100. Čerpané z [31].

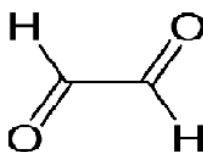
- **Slovasol 258/9-** neiónogenná povrchovo aktívna látka, zložením etoxylovaný mastný alkohol $C_{12}-C_{15}$, kvapalina žltej farby, so sumárnym vzorcom $C_{12/15}H_{25/31}-O-(CH_2-CH_2-O)_8-H$. Slovasol sa radí do skupiny $C_{12}-C_{15}$ alkoholy polyetylénglykol éterov [33, 34]. Na experiment bol použitý Slovasol od firmy SLOVECA, Sasol Slovakia, spol. s.r.o.

- Dimetylsulfoxid (**DMSO**)- bezfarebná kvapalina so sumárnym vzorcom $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, je veľmi dôležitým polárnym rozpúšťadlom. Je rozpustný vo vode a mnohých organických rozpúšťadlách. DMSO rozpúšťa polárne aj nepolárne zlúčeniny. Kvôli vysokému bodu varu ($189\text{ }^\circ\text{C}$) sa za normálnych atmosférických podmienok vyparuje pomaly [35,36]. Experimenty boli vykonávané s DMSO od firmy Penta. Štruktúrny vzorec DMSO je uvedený na *Obr.11*.



Obr.11 Štruktúrny vzorec DMSO. Čerpané z [35].

- **Glyoxal** je organická zlúčenina so vzorcom OCHCHO . Je najmenším dialdehydom keďže jeho molekulu tvoria len dve aldehydické skupiny. Kvapalina je nažltlej farby a má molekulovú hmotnosť $58,04\text{ [g/mol]}$. Glyoxal sa využíva najmä ako sieťovacie činidlo pre kolagén, proteíny a škroby, ale aj ako solubilizátor [37]. Na experiment bol použitý 40%-ný vodný roztok glyoxalu od firmy Acros Organics. Jeho štruktúrny vzorec je uvedený na *Obr. 12*



Obr.12 Štruktúrny vzorec Glyoxalu. Čerpané z [37].

- **Kyselina fosforečná-** H_3PO_4 - trojsytná kyselina, patrí medzi stredne silné kyseliny. Rozpuštením jej bezfarebných kryštálikov vo vode vzniká 85%-ný roztok. Kyselina fosforečná sa na vzduchu rozplýva, jej molárna hmotnosť je 97,996 [g/mol] a teplota varu 255,3 [°C] [38]. Na experiment bola použitá kyselina fosforečná od firmy Penta. Spolu s glyoxalom sa okrem iného používa ako sieťovadlo pre PVA.

2.4 Príprava roztokov s obsahom CMC vhodných pre elektrostatické zvlákňovanie

2.4.1 Rozpúšťadlá vhodné pre CMC

Keďže CMC je polymér rozpustný vo vode, primárne bola k rozpusteniu CMC použitá voda. Ako rozpúšťadlá boli použité i rôzne etanlicko-vodné roztoky, keďže etanol znižuje povrchové napätie roztokov a uľahčuje priebeh elektrospinningu. Vzhľadom k tomu, že CMC sa v etanole nerozpúšťa, nemohol byť etanol použitý ako samotné rozpúšťadlo. Po neúspešných pokusoch zvlákniť jednak čistý vodný roztok CMC (3hmot.%, 4hmot.%, 6hmot.%), tak etanlicko-vodný roztok CMC a ani vodné roztoky s prídavkom soli, či PAL, bolo pristúpené k miešaniu CMC s inými zvlákňiteľnými polymérmi, a to so želatínami a PVA. Oba tieto polymérne roztoky sú dobre zvlákňiteľné, je preto možné ich označiť ako nosné, pretože napomáhajú vynášaniu makromolekúl CMC z hladiny roztoku v priebehu bezihlového elektrostatického zvlákňovania. Molekulová hmotnosť polyméru môže výrazne ovplyvňovať reologické vlastnosti, elektrickú vodivosť a tiež aj povrchové napätie roztoku. Taktiež s rastúcou molekulovou hmotnosťou a koncentráciou zvlákňovaného polymérneho roztoku sa obecné zvyšuje priemer vlákien [39]. Keďže bolo žiaduce, aby zvlákňovaný roztok obsahoval vysokú koncentráciu CMC bolo nutné použiť CMC s najnižšou molekulovou hmotnosťou. Najnižšia dostupná molekulová hmotnosť vhodná ku zvlákňovaniu bola 130,000 [g/mol] a to u CMC typu Cekol 150 .

2.4.2 Príprava a systém označovania roztokov

Kompatibilita polymérnych roztokov bola hodnotená v kvapkovom množstve na podložnom sklíčku. Taktiež vplyv PAL i ďalších aditív bol najprv hodnotený iba orientačne, s cieľom vyšetriť kompatibilitu jednotlivých zložiek. Predpokladom k elektrostatickému zvlákňovaniu bolo vytvoriť zmesi s vhodnou viskozitou a bez koagulátov.

Roztoky boli pripravované dvojakým spôsobom:

A) Vnášanie práškovej formy CMC do roztoku nosného polyméru, ktorý tvoril druhú zložku zmesi.

B) Miešanie 3%-ného vodného roztoku CMC s roztokom nosného polyméru.

Roztoky pripravené spôsobom A i B obsahovali rovnaké hmotnostné % CMC. Dôvodom, ktorý viedol k dvojakej príprave roztokov bolo porovnanie vplyvu tejto prípravy na výslednú viskozitu, koncentráciu i na vzhľad vlákna. Tzv. nosné polyméry tvorili PVA v koncentráciách 6hmot.%, 16hmot.%, želatína zo studenovodných rýb v koncentrácii 29hmot.% a želatína z prasačej kože v koncentrácii 10,6 hmot.%. Všetky tieto polyméry boli už úspešne elektrostaticky zvláknené. U želatíny z prasačej kože nebolo možné pripraviť roztoky spôsobom A, pretože sa CMC prášok v želatíne nerozpustil, a to ani po použití ultrazvuku. Dôvodom je veľmi nízke pH želatíny (pH 2). Uvedené roztoky boli miešané na magnetickom miešadle za laboratórnej teploty. Spôsobom A boli dosiahnuté vyššie koncentrácie zvlákňovacieho roztoku, preto bol tento spôsob vyhodnotený ako vhodnejší.

Systém označovanie roztokov:

$$nA(B)y$$

Označenie každého roztoku sa skladá z číselného údaju n , charakterizujúceho poradové číslo roztoku, pričom n môže nadobúdať hodnôt 1 až 25. Písmena A alebo B vystihujú spôsob prípravy roztoku a koncovka y charakterizuje koncentráciu nosného polyméru. Vzhľadom na použité koncentrácie môže byť tento údaj 6, 16, 10,6 alebo 29. Príkladom je roztok 1A6, označujúci prvý zvlákňovaný roztok pripravený spôsobom

vnášania práškovej formy CMC do roztoku nosného polyméru, ktorým bol v tomto prípade PVA s koncentráciou 6hmot.%.

2.5 Elektrostatické zvlákňovanie polymérnych zmesí

Všetky polymérne roztoky boli zvláknené na laboratórnom zariadení bližšie popísanom v experimentálnej časti tejto práce v kapitole 2.2.1. Elektrostatické zvlákňovanie prebiehalo pri pôsobení elektrického poľa s napätím 20-48 [kV]. Pri zvlákňovaní jednotlivých roztokov neboli laboratórne podmienky konštantné, z tohto dôvodu sú konkrétne hodnoty uvedené s každou tabuľkou zvlášť. Vzdialenosť oceľového hrotu zvlákňovacej elektródy od kolektora bola 145 [mm]. Na kolektor bol upevnený substrát (spunbond), ktorý zachytával vznikajúcu vlákennú vrstvu.

Priebeh zvlákňovania bol hodnotený piatimi stupňami:

- 1- pre tento stupeň je charakteristická tvorba niekoľkých Taylorových kónusov. Tie sa tvoria po okrajoch zvlákňovacieho hrotu, avšak sú pohyblivé. Zvlákňovanie má dlhý neprerušovaný priebeh, na kolektore sa tvorí intenzívna vrstva
- 2- u tohto stupňa dochádza k tvorbe kónusov v rovnakom počte ako u stupňa 1 avšak zvlákňovanie má o niečo kratší priebeh, vlákna sú tvorené v relatívne súvislej vrstve
- 3- stupeň charakterizuje vznik 3-4 Taylorových kónusov po obvode hrotu, má horší priebeh zvlákňovania, zvlákňovanie je prerušované, na kolektore sa zachytáva veľmi slabá vrstva
- 4- pri tomto stupni už zvlákňovanie nie je pozorovateľné, na kolektore sa nezachytáva takmer žiadna vrstva. Kvapka polyméru sa pôsobením napätia deformuje, vznikajú maximálne 3 kónusy, dochádza k jej tuhnutiu na hrote

5- pri tomto stupni k zvlákňovaniu nedochádza a to ani pri zvyšujúcom sa napätí. Kvapka sa pôsobením napätia deformuje, dochádza k tvorbe 2-3 Taylorových kónusov, ale nie k prenosu hmoty.

Nasledujúce podkapitoly sa zaoberajú zvlákňovaním polymérnych zmesí CMC, zároveň je sledovaná miera vplyvu prídavku PAL na priebeh elektrospinningu.

2.5.1 Elektrostatické zvlákňovanie zmesí CMC/PVA

V tejto kapitole boli zvlákňované polymérne roztoky CMC/PVA. Tab. 2 až 9 znázorňujú priebehy zvlákňovania roztokov so zvyšujúcou sa hmotnostnou koncentráciou CMC a tiež sledujú vplyv PAL na zvlákňovanie týchto roztokov. Systém značenia roztokov je vysvetlený v kapitole 2.4.2.

Tab. 2 Elektrostatické zvlákňovanie roztokov a) 1A6-8A6 zmesi CMC/PVA

b) 1B6-8B6 zmesi CMC/PVA.

a)

b)

Roztok	CMC(hmot.%)	priebeh zvlákňovania
1A6	7,7	5
2A6	14,28	5
3A6	20	5
4A6	25	3
5A6	29,41	4
6A6	33,3	5
7A6	36,84	5
8A6	40	5

roztok	CMC(hmot.%)	priebeh zvlákňovania
1B6	7,7	4
2B6	14,28	5
3B6	20	5
4B6	25	5
5B6	29,41	5
6B6	33,3	5
7B6	36,84	5
8B6	40	5

U = 36-48kV, Φ = 30%, T= 9,7 °C

Tab. 3 Vplyv PAL (Triton X 100, 3 obj.%) na proces zvlákňovania roztokov

a) 1A6-8A6 zmesi CMC/PVA

b) 1B6-8B6 zmesi CMC/PVA

a)

roztok	CMC (hmot.%)	pomer roztok/Triton (obj./obj.)	priebeh zvlákňovania
1A6	7,7	6/1	1
2A6	14,28	6/1	2
3A6	20	6/1	3
4A6	25	6/1	3
5A6	29,41	6/1	3
6A6	33,3	6/1	2
6A6	33,3	3/1	4
7A6	36,84	6/1	4
8A6	40	6/1	4
8A6	40	4/1	3
8A6	40	2/1	4

U = 31-37kV, Φ = 30%, T=9,7 °C

b)

roztok	CMC(hmot.%)	pomer roztok/Triton (obj./obj.)	priebeh zvlákňovania
1B6	7,7	6/1	2
2B6	14,28	6/1	3
3B6	20	6/1	4
4B6	25	6/1	4
5B6	29,41	6/1	5
6B6	33,3	6/1	5
7B6	36,84	6/1	5
8B6	40	6/1	5

U = 28-45kV, Φ = 37%, T=15 °C

Tab. 4 Vplyv PAL (Slovasol 258/9) na proces zvlákňovania roztokov 1A6-8A6.

roztok	CMC (hmot.%)	pomer roztok/Slovasol (obj./obj.)	priebeh zvlákňovania
1A6	7,7	3/1	2
2A6	14,28	3/1	2
3A6	20	3/1	3
4A6	25	3/1	3
5A6	29,41	3/1	3
6A6	33,3	3/1	3
6A6	33,3	25/1	4
6A6	33,3	50/1	3
7A6	36,84	3/1	5
7A6	36,84	25/1	5
7A6	36,84	50/1	5
8A6	40	3/1	5
8A6	40	25/1	5
8A6	40	50/1	5

U = 31-37kV, Φ = 30%, T=9,7 °C

Tab. 5 Vplyv PAL (Spolion 8) na proces zvlákňovania roztokov 1A6-8A6.

roztok	CMC (hmot.%)	pomer roztok/Spolion 8 (obj./obj.)	priebeh zvlákňovania
1A6	7,7	3/1	1
2A6	14,28	3/1	2
3A6	20	3/1	2
4A6	25	3/1	3
5A6	29,41	3/1	4
6A6	33,3	3/1	4
7A6	36,84	3/1	5
8A6	40	3/1	5

U = 34-48kV, Φ = 35%, T=11,8 °C

Tab.6 Vplyv PAL (DMSO) na proces zvlákňovania 1A6-8A6.

Roztok	CMC(hmot.%)	pomer roztok/DMSO (obj./obj.)	priebeh zvlákňovania
1A6	7,7	6/1	4
2A6	14,28	6/1	5
3A6	20	6/1	5
4A6	25	6/1	5
5A6	29,41	6/1	5
6A6	33,3	6/1	5
7A6	36,84	6/1	5
8A6	40	6/1	5

U = 35-38 kV, Φ = 38%, T=12,5 °C

Z tabuliek je zrejmé, že zvlákňovanie zmesi CMC/PVA najviac ovplyvní prídavok Tritonu. Zároveň bolo zistené, že veľmi nízko koncentrovaný roztok PVA o molekulovej hmotnosti 130,000 [g/mol] tvorí prevažne kvapky. Pri ďalšej optimalizácii zmesných polymérnych roztokov bol 6 hmot.% PVA nahradený 16 hmot.% PVA z dôvodu získania vyššej koncentrácie zvlákňovacieho roztoku. Z tohto dôvodu boli pripravené roztoky 9B16-11B16 s obsahom 7,7-33,3 hmot.% CMC zložené z 16% PVA a 3%-ného roztoku CMC.

Tab. 7: Elektrostatické zvlákňovanie roztokov 9B16-11B16

roztok	CMC (hmot.%)	priebeh zvlákňovania
9B16	7,7	1
10B16	14,28	2
11B16	33,3	5

U = 44-47kV, Φ = 35%, T=16,8 °C

Tab. 8: Vplyv PAL (Triton X 100, 3obj.%) na proces zvlákňovania 9B16-11B16.

roztok	CMC (hmot.%)	pomer roztok/Triton (obj./obj.)	priebeh zvlákňovania
9B16	7,7	6/1	1
10B16	14,28	6/1	2
11B16	33,3	6/1	4

U= 33-40kV, Φ = 35%, T=16,8 °C

Roztoky 12A16-14A16 charakterizované v Tab.9 boli pripravené s koncentráciou CMC 33,3 hmot.%, teda s maximálnou koncentráciou CMC, ktorá bola úspešne zvláknená. Roztok 12A16 obsahoval zmes CMC/PVA/voda/ Isopropanol. V roztoku 13A16 bol namiesto isopropanolu použitý 66%-ný etanol a v roztoku 14A16 bol isopropanol nahradený nasýteným roztokom NaCl. Predpokladalo sa totiž, že soľ či etanol a isopropanol pozitívne ovplyvnia elektrostatické zvlákňovanie zmenou vodivosti či znížením hodnoty povrchového napätia. Pomery miešania jednotlivých zložiek sú uvedené v Tab. 9.

Tab.9 Vplyv aditív (alkoholov a soli) na proces elektrostatického zvlákňovania roztokov 12A16-14A16.

roztok	CMC (hmot.%)	Zloženie roztoku (g/ml/ml/ml)	priebeh zvlákňovania
12A16	33,3	CMC/PVA 16%/H ₂ O/C ₃ H ₈ O 0,3/6/5/5	5
13A16	33,3	CMC/PVA 16%/H ₂ O/ETOH 66% 0,3/6/5/5	5
14A16	33,3	CMC/PVA 16%/H ₂ O/NaCl 0,3/6/10/2,7	5

Zvlákňovanie roztokov uvedených v Tab.9 nebolo úspešné, z tohto dôvodu bol k týmto roztokom pridaný Triton X 100, 3obj.% v pomere 5/1 (roztok/Triton, obj./obj.) avšak zvlákňovanie neprebehlo.

2.5.2 Elektrostatické zvlákňovanie zmesí CMC/ želatína z kože studenovodných rýb

Tak ako v prípade roztokov CMC/PVA aj roztoky CMC/želatína boli pripravené spôsobmi A aj B. Roztoky 15A29-18A29 obsahovali 1,69-6,45 hmot.% CMC. Roztoky 19B29 a 20B29 obsahovali 9 hmot.% a 17 hmot.% CMC.

Prvotné zvlákňovanie bolo vykonané so želatínou v rôznych koncentráciách bez pridanej CMC. Keďže bolo žiaduce vytvoriť roztoky s vysokým obsahom CMC, bolo nutné použiť čo najmenej koncentrovaný vodný roztok želatíny. Z koncentrácií 14,5hmot.%, 20hmot.% a 29hmot.% hodnotených s ohľadom na priebeh zvlákňovania je možné považovať za najvhodnejšiu koncentráciu 29 hmot.% želatíny.

Tab.10 Elektrostatické zvlákňovanie roztokov 15A29-20B29 polymérnej zmesi CMC/ 29hmot.% vodný roztok želatíny z kože studenovodných rýb.

roztok	CMC (hmot.%)	Priebeh zvlákňovania
15A29	1,69	5
16A29	3,33	5
17A29	4,92	4
18A29	6,45	5
19B29	9	5
20B29	17	5

U = 32-40kV, Φ = 35%, T=15,2 °C

Tab.11: Vplyv PAL (Triton X 100, 3obj.%) na proces elektrostatického zvlákňovania roztokov 15A29-19B29.

roztok	CMC (hmot.%)	pomer roztok/Triton (obj./obj.)	priebeh zvlákňovania
15A29	1,69	6/1	1
16A29	3,33	6/1	2
17A29	4,92	6/1	3
18A29	6,45	6/1	3
19B29	9	6/1	4

U = 27-38kV, Φ = 35%, T=15,2 °C

U roztokov 15A29-20B29 uvedených v *Tab.10* bol sledovaný tiež vplyv rozpúšťadla DMSO a povrchovo aktívnych látok Spolion 8 a Slovasol, avšak ku zvlákňovaniu nedošlo

2.5.3 Elektrostatické zvlákňovanie zmesí CMC/ želatína z prasačej kože

K elektrostatickému zvlákňovaniu bola pripravená séria zvlákňovacích roztokov 21B10,6-25B10,6, ktoré obsahovali roztok 10,6hmot.% želatíny a 3hmot.%-ný vodný roztok CMC. Pri pokusoch zvlákniť roztok želatíny bez pridanej CMC sa ukázalo, že na proces zvlákňovania má vplyv teplota roztoku. Zvlákňovanie prebiehalo ochotne v prípade, ak bola teplota roztoku 4 [°C] a koncentrácia želatíny 10,6hmot.%. Toto by mohlo byť vysvetlené tzv. prechodom sol-gel. Použitím danej koncentrácie zvlákňovacieho roztoku a jeho kyslosti pH 2 pravdepodobne započal proces gelácie. Pri teplote 4[°C] tak bola dosiahnutá viskozita optimálna pre elektrostatické zvláknenie tohto roztoku. Všetky zvlákňovacie roztoky zložené zo zmesi tejto želatíny a CMC boli preto klimatizované na teplotu 4[°C].

Tab. 12 Elektrostatické zvlákňovanie roztokov 21B10,6-25B10,6, zmesi CMC/ 10,6% želatína z prasačej kože.

roztok	CMC (hmot.%)	Priebeh zvlákňovania
21B10,6	2,75	3
22B10,6	5,36	3
23B10,6	7,82	3
24B10,6	10,16	3
25B10,6	12,39	4

U = 35-43[kV], Φ = 25[%], T=20,3 [°C]

Ako je vidieť v *Tab. 12*, maximálna koncentrácia CMC, ktorá bola v zmesi s touto želatínou úspešne zvláknená bola 10,16 hmot.% CMC a to v roztoku 24B10,6. S cieľom vyšetriť vplyv PAL na elektrostatické zvlákňovanie boli k roztoku 24B10,6 pridávané PAL v pomere 6/1 (roztok/PAL). Ani Triton X 100, SPolion 8, či Slovasol 258/9 pozitívne neovplyvnili proces elektrostatického zvlákňovania.

2.5.4 Diskusia výsledkov elektrostatického zvlákňovania

2.5.4.1 Diskusia výsledkov zvlákňovania CMC/PVA

K elektrostatickému zvlákňovaniu bola pripravená séria roztokov zmesi CMC/PVA a to so zvyšujúcim sa hmotnostným % CMC v roztoku. Maximálna dosiahnutá koncentrácia CMC v roztoku bola 40 hmot.%. Roztok s takouto koncentráciou CMC sa nepodarilo zvlákniť. Tieto zmesi vykazovali známky newtonskej kvapaliny, ich viskozita klesala so zvyšujúcim sa strižným napätím. Elektrostatické zvlákňovanie bez pomocných látok neprebiehalo uspokojivo. Z tohto dôvodu bol na priebeh zvlákňovania sledovaný vplyv PAL, pričom najlepšie výsledky

vykazovali roztoky s obsahom 3%-ného Triton-u v pomere 6/1 (roztok/Triton) a Slovasol-u v pomere 50/1 (roztok/Slovasol). Maximálna koncentrácia CMC v roztoku, ktorá bola zvláknená je 33,3 hmot.% (viď. *Tab. 3*). Zvlákňovanie prebiehalo nesúvisle, vždy z 2-3 kónusov a len po stranách kvapky. So zvyšujúcou sa koncentráciou CMC v roztoku rástla jeho viskozita aj povrchové napätie. Povrchové napätie s obsahom CMC vzrástlo zo 45,5 [mN/m] na 48,5 [mN/m], a tým sa zhoršoval priebeh zvlákňovania. Porovnaním hodnoty povrchového napätia roztoku 6A6 (viď. *Tab.3*) bez PAL (Triton X 100, 3obj. %) a s obsahom PAL v pomere 6/1 bolo zistené, že prídavkom Tritonu došlo k zníženiu povrchového napätia zo 48,3 [mN/m] na 32,2 [mN/m]. Tento pokles povrchového napätia mal zásadný vplyv na elektrostatické zvlákňovanie. Pri zvlákňovaní roztokov pripravených spôsobom B, ktoré obsahovali 6%-né PVA a 3%-ný roztok CMC (viď. *Tab.3*, roztoky 1B6-8B6), či 16%-né PVA a 3%-ný roztok CMC (*Tab.8*, roztoky 9B16-11B16) sa preukázalo, že maximálna dosiahnutá koncentrácia CMC v sušine vlákien bola 14,28 hmot.%. Táto koncentrácia zvlákňovacích roztokov CMC bola teda nižšia ako u zvlákňovania roztokov pripravených spôsobom A. S cieľom zistiť vplyv soli, ktoré majú vplyv na vodivosť alebo na tvar makromolekuly v prípade elektrolytov, a alkoholov, ktoré ovplyvňujú hodnotu povrchového napätia roztoku boli pripravené roztoky 12A16-14A16 (viď *Tab. 9*). Tieto roztoky boli pripravené spôsobom A, obsahovali 33,3 hmot% CMC a prídavok soli, alebo alkoholu. Pri použití alkoholov vzrástla viskozita, a to až natoľko, že nemohlo dôjsť k zvlákňovaniu. Po prídavku soli naopak viskozita klesla z pôvodných 930 [mPa.s] na 400 [mPa.s], pretože v roztoku nastal polyelektrolytický efekt. Povrchové napätie prídavkom soli ovplyvnené nebolo a ostalo na pôvodnej hodnote, a to 46 [mN/m]. Ani jeden z roztokov 12A16-14A16 nebol zvláknený.

2.5.4.2 Diskusia výsledkov zvlákňovania CMC/želatíny z kože studenovodných rýb

Elektrostaticky zvlákňované roztoky obsahovali 29%-ný vodný roztok želatíny z kože studenovodných rýb a CMC v koncentrácii 1,69-17 hmot.%. (*Tab.10*). Podobne ako u roztokov CMC/PVA aj roztoky CMC/želatína boli pripravené spôsobom A aj B. Bez pridaných aditív zvlákňovanie takmer neprebiehало. Pre ďalšiu optimalizáciu zvlákňovania bol sledovaný vplyv povrchovo aktívnych látok. Zo všetkých aditív sa ako najlepší javil účinok Triton-u X 100 s koncentráciou 3obj.%, v pomere 6/1

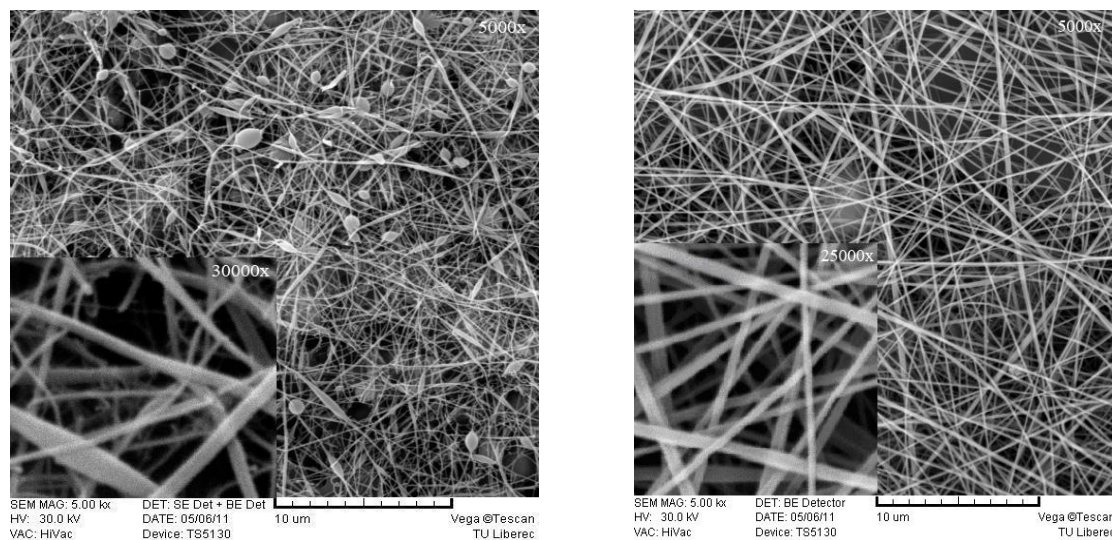
(roztok/Triton). Ako je vidieť v *Tab.11*, maximálny obsah sušiny CMC vo vláknach bol 6 hmot.%. (roztok 18A29). Vyššie koncentrácie CMC sa v zmesi so želatínou zo studenovodných rýb nepodarilo zvlákniť.

2.5.4.3 Diskusia výsledkov zvlákňovania CMC/ želatíny z prasačej kože

K elektrostatickému zvlákňovaniu zmesi CMC/ želatína z prasačej kože boli pripravené roztoky 21B10,6-25B10,6. Ako je vidieť z označenia roztokov, boli pripravené spôsobom B a obsahovali 10,6%- ný roztok želatíny z prasačej kože a 3%-ný vodný roztok CMC. Z dôvodu veľmi kyslého pH roztoku želatíny nebolo možné pripraviť zmesi s CMC spôsobom A, pretože CMC prášok nie je možné v tak kyslom prostredí rozpustiť. Želatína z prasačej kože zvlákňuje ochotne pri teplote 4[°C], preto boli aj zvlákňovacie roztoky 21B10,6-25B10,6 klimatizované na túto teplotu. Počas zvlákňovania bolo silne cítiť odparujúce sa rozpúšťadlo a na kolektore sa zachytávala slabá vrstva. Maximálna koncentrácia CMC, ktorá bola zvláknená činila 10 hmot.%. (*Tab.12*, roztok 24B10,6). S cieľom zefektívniť proces zvlákňovania bol sledovaný aj vplyv aditív ako je Triton X100, Spolion 8, DMSO či Slovasol 258/9 a to v pomere 6/1 (pomer roztok/aditívum). Roztoky sa po pridaní aditív nepodarilo zvlákniť.

2.6 Geometrické charakteristiky nanovláknenných vrstiev

Snímky vybraných nanovláknenných vrstiev so zväčšením od 10000 do 30000 boli zhotovené na rastrovacom elektrónovom mikroskope VEGA TS 5130. Následne boli skúmané prostredníctvom obrazového analyzátora NIS-Elements 3.1. za účelom zistenia priemeru vlákien a prípadne nežiaducich štruktúrnych útvarov vyskytujúcich sa v podobe koráľkových alebo kvapkových defektov a vlákien s priemerom vyšším ako 1 [µm]. Obrazovým analyzátorom bol taktiež zisťovaný vplyv PAL na morfológiu nanovláken. Ostatné snímky nezobrazené v tejto kapitole sú uvedené v prílohe II.



a)

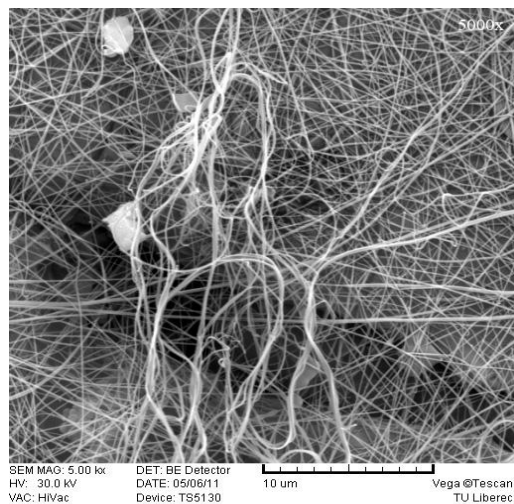
b)

Obr. 13 Snímky nanovláknenných vrstiev

a) Roztok č. 1A6, PVA6%/ CMC 7,7hmotn.%, PAL Triton 3obj.% . 6/1 ($d=121$ nm)

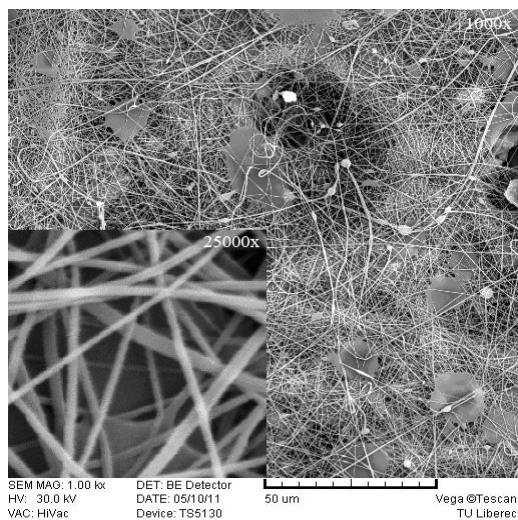
b) Roztok č. 6A6, PVA6%/CMC 33,3hmotn.%, PAL Triton 3obj.% 6/1 ($d=96,12$ nm).

Obr 13.a,b) charakterizuje nanovláknenné vrstvy vyrobené z roztokov 1A6 a 6A6. Tieto roztoky sa skladali z 6%-ného PVA a CMC v koncentráciách a) 7,7 hmot.% a b) 33,3 hmot.% CMC. Ako je možné na prvý pohľad vidieť, vláknenná vrstva na *Obr.13 a)* obsahuje štruktúrne defekty v podobe „korálok“. Morfológia vlákien bola ovplyvnená celkovou koncentráciou zvláknovacieho roztoku, ktorá bola regulovaná prídavkom CMC. Na *Obr.13 b)* je vidieť vrstvu vlákien, ktoré dosahovali maximálnu koncentráciu sušiny CMC a to 33,3 hmot.%. Vlákna sú uniformnejšie a bez pozorovateľných defektov. Priemery vlákien tejto vrstvy sa pohybujú v priemere 96 [nm], zatiaľ čo u vzorky na *Obr. 13 a)* sa pohybujú v priemere 121 [nm]. Hmota, ktorá je u vzorky na *Obr 13 b)* rozložená vo vláknach, je vo vzorke na *Obr.13 a)* sústredená v koráľkových útvaroch, nedá sa preto tvrdiť, že vyššia koncentrácia polyméru v zvláknovacích roztokoch vedie ku vzniku vlákien s menším priemerom. Na *Obr.14* je vyobrazená nanovláknenná vrstva s obsahom 33,3 hmot.% CMC. Aj táto vrstva bola pripravená z roztoku 6A6, avšak namiesto Triton-u bol použitý Slovasol 258/9 v pomere 50/1. Stredný priemer vlákien tejto vrstvy je 124 [nm].

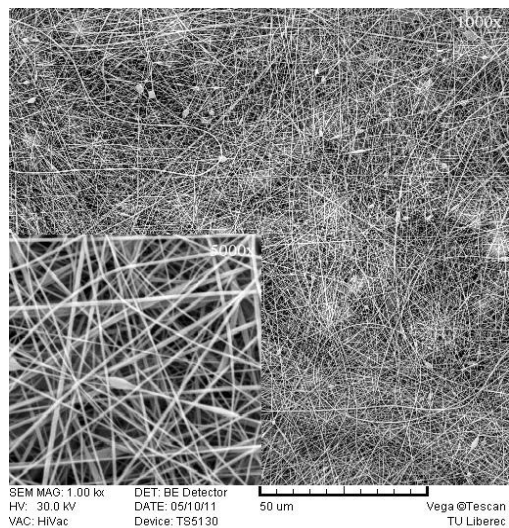


Obr. 14 Snímka nanovlákennej vrstvy, Roztok č.6A6, PVA6%/CMC 33,3hmotn.%, PAL Slovasol 50/1 (d=124 nm)

Vlákná majú teda v porovnaní s vláknami na *Obr. 13b*) o niečo väčší stredný priemer. Pomocou IR spektrometrie bolo preukázané, že vrstva na *Obr. 13b*) obsahuje o jednotky % viac CMC ako vrstva na *Obr. 14*.



a)



b)

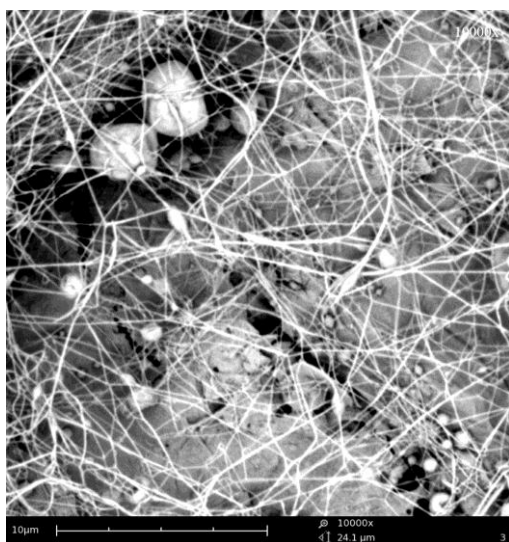
Obr. 15 Snímky nanovlákenných vrstiev

a) - Roztok č. 10B16, PVA 16%/CMC 3% 14,28 hmotn.%, CMC (d=356 nm)

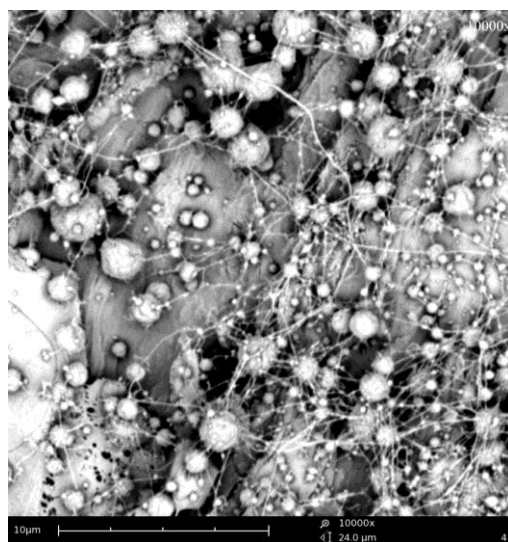
b) - Roztok č. 10B16, PVA 16%/CMC 3% 14,28 hmotn.%, CMC + triton X100 (d=271 nm)

Na *Obr. 15 a,b)* sú snímky nanovláknenných vrstiev polymérnych zmesí PVA/CMC s obsahom 14,28 hmot.% CMC. Porovnaním priemerov vlákien na snímku a) a priemerov vlákien na snímke b) je možno usudzovať, že Triton má značný vplyv na priemer vlákien. Po pridaní Tritonu sa priemer vlákien zmenšil takmer o 25%.

Na vzhľad vlákien má vo veľkej miere vplyv koncentrácie polyméru v zvlákňovacom roztoku. Keďže výsledná koncentrácia zvlákňovacích roztokov pripravených spôsobom A bola vyššia ako roztokov pripravených spôsobom B, je možné vyhodnotiť spôsob prípravy roztokov A ako vhodnejší.



a)



b)

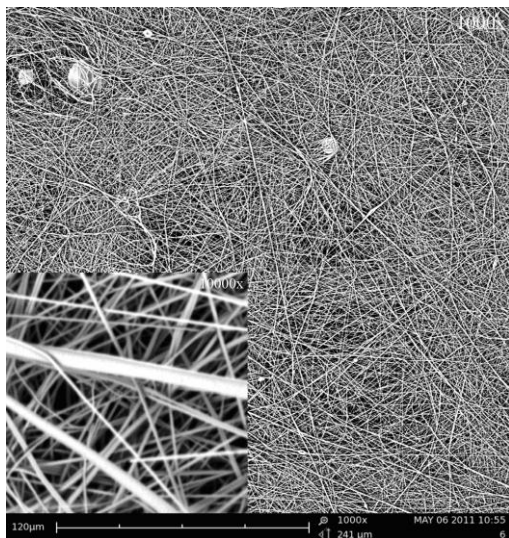
Obr. 16 Snímky nanovláknenných vrstiev

a)- roztok č. 24B10,6, 10,6% želatina z prasačej kože, koncentrácia CMC 12,39% ($d=81,2$ nm)

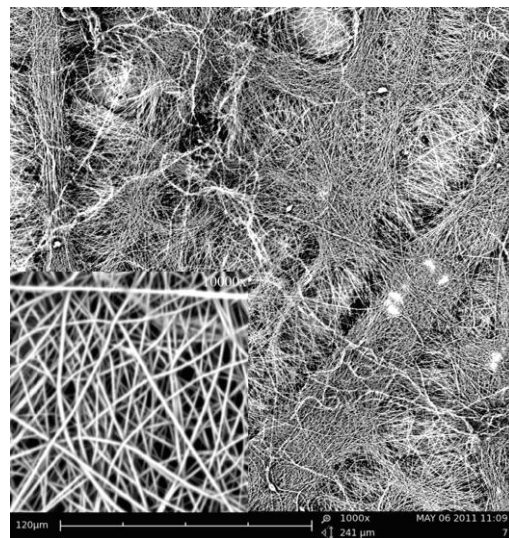
b)- Roztok. č. 24B10,6, 10,6% želatina z prasačej kože,/ Slovasol koncentrácia CMC 10%

Na *Obr.16 a,b)* sú vyobrazené snímky nanovláknenných vrstiev zmesi CMC/želatína z prasačej kože. V prípade vrstvy na obr. 4a) sa jedná o nanovlákná s koncentráciou CMC 12,39 hmot.% a priemerom 81,2 [nm]. Po znížení koncentrácie CMC v roztoku a po pridaní PAL-Slovasolu v pomere 6/1 bol sledovaný iba

elektrospraying. Ten to jav pravdepodobne súvisí s už zmieňovanou nízkou koncentráciou roztoku.



a)



b)

Obr. 17 Snímky nanovláknenných vrstiev

a)- roztok 16A29, 29% želatina z kože studenovodných rýb/ CMC 3,33 hmot%/ Triton X100 3%obj. (d=355 nm)

b)- roztok 17A29, 29% želatina z kože studenovodných rýb,/ CMC 4,92 hmot%/ Triton X100 3obj%

Na *Obr.17 a,b)* sú zobrazené nanovláknenné vrstvy zmesi CMC/ želatína z kože studenovodných rýb/ Triton. Stredný priemer týchto vlákien je o niečo vyšší ako u vlákien zmesi CMC/PVA. Vo vzorke na *Obr. 17 a)* bola skúmaná prítomnosť CMC, avšak IR spektrometria jej obsah v nanovláknach nepreukázala.

2.7 Siet'ovanie nanovláknenných vrstiev

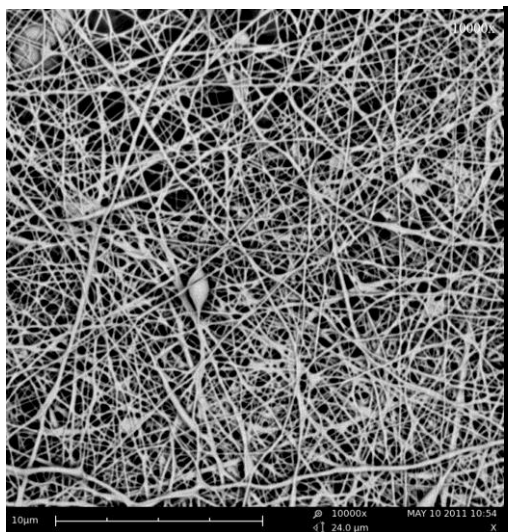
Pre proces siet'ovania bola zvolená nanovláknenná vrstva, ktorá obsahovala maximálnu koncentráciu CMC a zároveň bola tvorená najkvalitnejšími vláknami. Tieto kritéria spĺňala nanovláknenná vrstva, ktorá bola zvláknená z roztoku 6A6 (*Tab. 3*) s Tritonom v pomere 6/1. Zloženie roztoku bolo 33,3 hmot.% CMC typu Cekol 150, PVA v koncentrácii 6% a Triton X 100 3obj.%. Pri hľadaní spôsobov ako siet'ovať

CMC vrstvy bol braný zreteľ na dostupnosť sieťovacích činidiel. Bolo prístupné k možnosti sieťovať vrstvy sieťovadlami pre PVA a to konkrétne acetalizáciou za pomoci glyoxalu a kyseliny fosforečnej. Acetalizácia je jednou z možností tvorby trojrozmernej siete, pri ktorej dochádza k reakcii hydroxylových skupín PVA s aldehydom za prítomnosti silnej kyseliny. K roztoku 6A6 boli pridané glyoxal v koncentrácii 3 hmot.% zo sušiny PVA a H_3PO_4 v koncentrácii 4 hmot.% zo sušiny PVA. Od tohto postupu sa očakávalo, že medzi PVA a CMC vzniknú väzby a s PVA sa teda zosieťuje aj CMC. Zloženie roztoku, ktorý bol zvlákňovaný a následne sieťovaný je uvedené v *Tab. 13*.

Tab. 13: Objemové a hmotnostné zastúpenie zložiek v roztoku.

Označenie roztoku	Objem 16% Sloviolu R [ml]	Objem 40% Glyoxalu [ml]	Objem 85% H_3PO_4 [ml]	Objem destilovanej vody [ml]	Obsah CMC Cekol 150 [g]	Objem 3% Tritonu X 100 [ml]
6A	3,72	0,0142	0,0140	6,25	0,3	1,67

Glyoxal ani H_3PO_4 výrazne neovplyvnili proces zvlákňovania a nemali ani vplyv na morfológiu vlákien (Obr. 18 a). Aby došlo k vytvoreniu trojrozmerných štruktúr bola skúmaná vzorka zahrievaná v digestore na teplotu 135 [°C] po dobu 5 minút. Tieto parametre sú považované za vhodné k zosieťovaniu vrstiev z PVA. K posúdeniu stupňa zosieťovania nanovlákennej vrstvy bola vzorka ponechaná extrakcii vo vode po dobu 2,5 hod a 4 hod. Po extrakcii boli sieťované vzorky usušené. Následne boli vyhotovené snímky týchto vrstiev pomocou elektrónového rastrovacieho mikroskopu.



a)



b)

Obr.18 Vrstva pred extrakciou a po extrakcii vo vode.

a) pred extrakciou

b) po extrakcii

Na *Obr.18 a)* je zobrazená zosieťovaná nanovláknenná vrstva pred extrakciou vo vode. Laboratórna analýza pomocou FTIR dokazuje, že v dvoch rôznych miestach odberu vzorky nanovláken pred extrakciou je pomer PVA a CMC rovnaký. Z tohto je možné usudzovať, že zmes vlákien je homogénna čo sa týka zastúpenia CMC a PVA .

Z obrázkov je patrné, že sieťovaná vrstva, ktorá bola pôvodne tvorená nanovláknami, sa po extrakcii vo vode pretvorila na fóliu. Dôvodom toho môže byť nedostatočné zosieťovanie vrstvy. Zaujímavosťou ale je, že vrstva na *Obr. 18b)* nie je PVA charakteru, ako by sa dalo očakávať, ale CMC charakteru. Dokazujú to výsledky FTIR (príloha IV.). Zo správy z laboratórnej analýzy je tiež možné usúdiť, že na obsah CMC a PVA vo vrstve nemá vplyv doba trvania extrakcie. Nedokonale zosieťované PVA sa vymylo prvou extrakciou a ďalšou extrakciou sa už stav nezmenil.

Aby sa zistilo, či šlo v prípade sieťovania nanovlákennej vrstvy na *Obr.18a* o nedostatočné zosieťovanie PVA, či anomáliu, boli opätovne pripravené vzorky nanovláknenných vrstiev z roztoku 6A6 s rovnakým obsahom glyoxalu a H_3PO_4 a to v koncentráciách 3hmot.% a 4hmot.% zo sušiny PVA. Ani tieto, ani vyššie

koncentrácie glyoxalu a H_3PO_4 neviedli k uspokojivému výsledku. Všetky vrstvy sa počas extrakcie vo vode rozpustili. Jednalo sa teda v prvom prípade o anomáliu.

3. ZÁVER

Hlavnou úlohou diplomovej práce bolo získať elektrostaticky zvláknené vlákna karboxymetylcelulózy (CMC), M_w 130, 000 [g/mol]. Pre ich získanie bolo testovaných niekoľko spôsobov. Jednak zvlákňovanie s čistými vodnými roztokmi CMC a tiež s roztokmi CMC v zmesi s iným polymérom. V prípade zvlákňovania čistých roztokov nebola nájdená vhodná koncentrácia ani iný vhodný podporný prostriedok, ktorý by umožňoval jeho zvláknenie z voľnej hladiny. V prípade zvlákňovania v zmesi s ďalším polymérom bolo CMC kombinované s PVA, želatínou z kože studenovodných rýb a želatínou z prasačej kože. Pre tvorbu zvlákňovacích roztokov boli použité dva rôzne spôsoby a to spôsob A a spôsob B. Z týchto dvoch spôsobov sa osvedčil spôsob A, ktorým boli získané zvlákňovacie roztoky s vyššou koncentráciou v porovnaní so spôsobom B. Zvlákňovaním roztokov CMC/PVA (pripravených spôsobom A) s prídavkom PAL boli získané nanovlákná s obsahom CMC 7,7-33,3 hmot. %. V prípade zmesovania so želatínou sa podarilo získať nanovlákná pri použití oboch typov želatíny. Pri zmesovaní CMC so želatínou z prasačej kože (10,6 hmot.%) spôsobom B sa podarilo získať nanovlákná s obsahom CMC až 12,39 hmot.%. Stredný priemer takto získaných zmesových nanovláken bol stanovený na 81,2 [nm]. Pri nižšom obsahu CMC bola celková koncentrácia zvlákňovaného roztoku príliš nízka a bol pozorovaný iba elektrospaying.

Vzhľadom k nižšej molekulovej hmotnosti typu želatíny z kože studenovodných rýb bolo nutné použiť jej vyššiu koncentráciu (29 hmot.%). Spôsobom A sa podarilo získať zmesové nanovlákná tejto želatíny s maximálnym obsahom CMC 4,92 hmot.%. Pri práci so želatínou získanou z prasačej kože bol zaznamenaný výrazný vplyv teploty na priebeh zvlákňovania. Jej roztok bol zvlákňiteľný iba pri nižšej teplote, teda 4 [°C]. Tento jav môže byť vysvetlený tzv. prechodom sol-gel. Pri použití danej koncentrácie zvlákňovacieho roztoku a jeho kyslosti (pH 2) pravdepodobne započal proces gelácie roztoku a tým bola pri teplote 4 [°C] dosiahnutá viskozita optimálna pre elektrostatické zvláknenie tohto roztoku.

Prítomnosť CMC v zmesových nanovláknach sa podarilo preukázať metódou FTIR prítomnosťou typických vibrácií (valenčnej C-O a deformačnej O-H) náležiacich soli karboxymetylcelulózy (1593 cm^{-1}), a to v prípade zmesovania CMC s PVA.

V prípade zmesovania so želatínou z kože studenovodných rýb nebol obsah CMC v nanovláknach preukázaný vôbec, prípadne bol príliš malý pre indikáciu.

Súčasťou experimentu bola tiež snaha o zosieťovanie zmesných nanovláken CMC/PVA (33 hmot.% CMC v sušine vláken) prídavkom kyseliny fosforečnej a ďalších aditív priamo do zvlákňovacieho roztoku (presné zloženie uvedené v *Tab. 13*). Táto metóda sieťovania sa však pre uvedený roztok neosvedčila. V jednom prípade bolo zaznamenané neúplné zosieťovanie PVA. Tento pokus sa však nepodarilo zopakovať.

K úspešnej produkcii nanovláknenných vrstiev z CMC je potrebný ďalší výskum keďže deriváty celulózy majú veľký potenciál v mnohých biomedicínskych aplikáciách. Výskum v oblasti elektrostatického zvlákňovania CMC je obmedzený, a to aj napriek tomu, že CMC je hojne využívaná v rôznych oblastiach. Vzhľadom k tomu môžu byť poznatky získané v rámci tejto diplomovej práce v budúcnosti veľmi užitočné pre ďalšiu produkciu nanovláken z CMC. Možnosť ďalšieho výskumu by mohla smerovať k produkcii nanovláken s vyšším obsahom CMC. Tiež by bolo vhodné meniť počas elektrostatického zvlákňovania parametre ako je vlhkosť, teplota, či vlastnosti roztoku ako koncentrácia polyméru v roztoku. V neposlednom rade by ďalšie skúmanie malo byť zamerané na sieťovanie nanovláknenných vrstiev z karboxymetylcelulózy.

4. POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] ŠVACHOVÁ, Veronika. Modifikace celulózy pro medicijní účely. Masarykova univerzita, 2010. 53 s. Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně, přírodovědecká fakulta, Ústav chemie. Dostupné z WWW: <http://is.muni.cz/th/270274/prif_b/?lang=en>.
- [2] NIKITIN, V.M. Chémia dreva a celulózy. vyd.1. Bratislava (Slovenská republika) : Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1956. 395 s.
- [3] MLEZIVA, J. Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití. vyd.1. Praha, (Česká republika) : Sobotáles, 1993. 528 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [4] BAJI, A., et al.: Electrospinning of polymer nanofibers : Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. Composites Science and Technology, 2010, 70, 703-718 s.
- [5] Cellulose In *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Wikimedia Foundation, [cit.2010-12-13]. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose>>
- [6] Aqualon, Sodium carboxymethylcellulose-physical and chemical properties, Herkules [online].].[cit.2011-12-10]. Dostupné z <http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/AAFI/PRO-250-10H_Aqualon_CMC.pdf> , <<http://www.hbzc.cn/doec/cp2.htm>> [cit.2011-3-18].
- [7] DUCHÁČEK, V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 1995. 354 s. ISBN 80-7080-241-3
- [8] TESLÍKOVÁ, I.: Acidobazické chování roztoků karboxymethylcelulózy. (Bakalářská práce) Brno: VUT, 2010. 37 s
- [9] CMC book, CP Kelco, a Huber Company , <www.cpkelco.com>
- [10] Carboxymethyl cellulose In *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Wikimedia Foundation, [cit. 2011-1-18]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Carboxymethyl_cellulose>
- [11] HOEFLER, A. C., *Sodium carboxymethyl cellulose: Chemistry, Functionality , and applications*. Food Ingredients Group, Hercules Inc. [online] [cit. 2011-04-28]. Dostupné z <<http://class.fst.ohio-state.edu/fst621/Additive%20classes/cmctlk.pdf>>
- [12] Non-newtonian fluid In *Absolute astronomy.com: Exploring the universe of knowledge* [online]. [cit.2011-1-23]. Dostupné z <http://www.absoluteastronomy.com/topics/Non-Newtonian_fluid>

- [13] ADEL, A.M., et al. *Carboxymethylated Cellulose Hydrogel : Sorption Behavior and Characterization*. Nature and Science [online] .2010, 8, [cit. 2011-12-18]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencepub.net/nature/ns0808/29_3521ns0808_244_256.pdf>.
- [14] REEVES, Robert, et al. *Synthesis and Characterization of Carboxymethylcellulose- Methacrylate Hydrogel Cell Scaffolds*. Polymers [online]. 2010, 2, [cit. 2011-01-05]. Dostupný z WWW: <www.mdpi.com/2073-4360/2/3/252/pdf>. ISSN 2073-4360.
- [15] SAIKI, S., et al. *ESR study of carboxymethyl cellulose radical formed by OH radical attack* [online]. [cit. 2011-01-10] Dostupný z WWW: <https://leishman.conference-services.net/resources/266/1604/pdf/PPC2009_0994.pdf>
- [16] FEI, B., et. al. *Hydrogel of Biodegradable Cellulose Derivates: I. radiation-Induced Crosslinking of CMC*. Journal of applied polymer science, 2000, 78, 278-283 s.
- [17] FRENOT, A.; HENRIKSSON, M. W.; WALKENSTRÖM, P.: *Electrospinning of Cellulose-Based Nanofibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 103, 1473-1482 s.
- [18] KOOMBHONGSE, S.; LIU, W. X.; RENEKER, D. H.: *Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2001, 39, 2598-2606.
- [19] PARK, J.Y.; LEE, I.H.; BEA, G. N.: *Optimization of the electrospinning conditions for preparation of nanofibers from polyvinylacetate (PVAc) in ethanol solvent*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14, 707-713 s.
- [20] LEE, K. Y., et al. *Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2009, 61, 1020-1032 s.
- [21] FORMHALS, A., US patent 1,975,504, 1934
- [22] FRENOT, A.; CHRONAKIS, I.S.: *Polymer nanofibers assembled by electrospinning*. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2003, 8, 64-75 s.
- [23]. Rastrovací elektronový mikroskop VEGA TS 5130: technický popis a návod k obsluze. Brno: Tescan
- [24] GRÜN WALDOVÁ, V.: *Materiálový průzkum barevné vrstvy na uměleckých předmětech* (Disertační práce) Praha: UK, 2010
- [25] FTIR In *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Wikimedia Foundation, [cit. 2011-5-3] Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/FTIR>>

- [26] Sloviol® R In *Novácke chemiké závody, a. s.* [online][cit. 2011-12-8] Dostupné z <<http://www.nchz.sk/?str=polyмеры&lang=sk&detail=27&PHPSESSID=6dcb7c8c9db3254352ef23113240289e>>
- [27] MENDIS, F.; RAJAPAKSE, N.; KIM, S. K.: *Antioxidant Properties of a Radical-Scavenging Peptide Purified from Enzymatically Prepared Fish Skin Gelatin Hydrolysate*. Pukyong National university, South Korea. 2004, [online] [cit. 2011-12-8] Dostupné z : <<http://www.aseanfood.info/Articles/13005798.pdf>>
- [28] Fish gelatin In *Norland Products* [online]. Norland Products Inc., [cit. 2011-5-6] Dostupné z : <<http://www.norlandprod.com/techrpts/fishgelrpt.html>>
- [29] Gelatin In *Sigma-Aldrich,-Product Information* [online]. Sigma-Aldrich,Inc [cit. 2011-5-6] Dostupné z WWW:
<http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/2/g7041pis.Par.0001.File.tmp/g7041pis.pdf>
- [30] Dioctyl Sulfosuccinic Acid In *PubChem Compound* [online]. National Center for Biotechnology Information [cit. 2011-5-6] dostupné z :
<<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?sid=167644&viewopt=PubChem>>
- [31] Triton X-100 In *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Wikimedia Foundation, [cit. 2011-5-7] Dostupné z WWW:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Triton_X-100 >
- [32] Triton X-100 In *Sigma-Aldrich,-Product Information* [online]. Sigma-Aldrich,Inc. [cit. 2011-5-8] Dostupné z WWW:
<http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/t8532pis.Par.0001.File.tmp/t8532pis.pdf >
- [33] Slovasol 258/9 In *Eurosarm- katalog produktu* [online]. EURO – Šarm spol. s r. o. , [cit. 2011-5-15] Dostupné z WWW:
<<http://www.eurosarm.cz/web/structure/katalog-produktu-slovasol-258-9-321315410516-15.html>>
- [34] Sasol In *Surfactans-Product Range* [online]. Sasol Olefins &Surfactans GmbH, [cit. 2011-5-7] dostupné z
<<http://www.sasoltechdata.com/MarketingBrochures/Surfactants.pdf>>
- [35] Dimethyl Sulfoxide In *Sigma-Aldrich,-Product Information* [online]. Sigma-Aldrich,Inc.[cit. 2011-5-8] Dostupné z
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=D2650|SIGMA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPECi>

[36] Dimethyl Sulfoxide In *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Wikimedia Foundation, [cit. 2011-5-10] Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_sulfoxide>

[37] Glyoxal In *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Wikimedia Foundation, [cit. 2011-5-10] Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Glyoxal>>

[38] Kyselina fosforečná In *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Wikimedia Foundation, [cit. 2011-5-12] Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina_fosfore%C4%8Dn%C3%A1>

[39] KOSKI, A.; YIM, K.; SHIVKUMAR, S.: *Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning*, Materials Letters, 2004, 58, 493-497 s.

ZOZNAM PRÍLOH

PRÍLOHA I.- Hodnoty dynamickej viskozity roztokov 1A6-1B6

PRÍLOHA II.- Snímky nanovláknenných vrstiev

PRÍLOHA III.- Výsledky merania priemerov vlákien

PRÍLOHA IV.- Správa z laboratórnej analýzy FTIR

PRÍLOHA I.- Hodnoty dynamickej viskozity roztokov 1A6-1B6, merané za konštantných otáčok

Tab.I.1 dynamická viskozita

roztokov 1A6

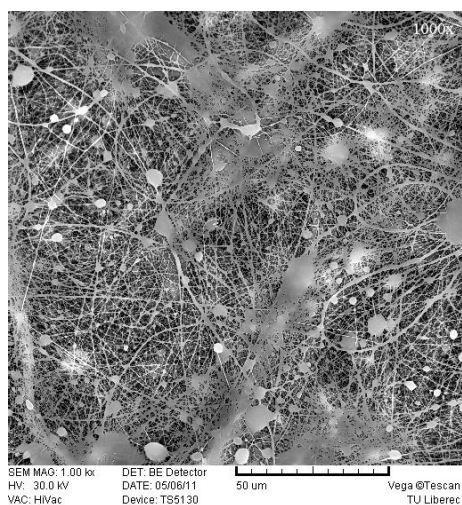
roztok	CMC [hmot. %]	η [mPa.s]
1A6	7,7	109
2A6	14,28	212
3A6	20	371
4A6	25	510
5A6	29,41	710
6A6	33,3	931
7A6	36,84	1215
8A6	40	1209

Tab.I.2 dynamická viskozita

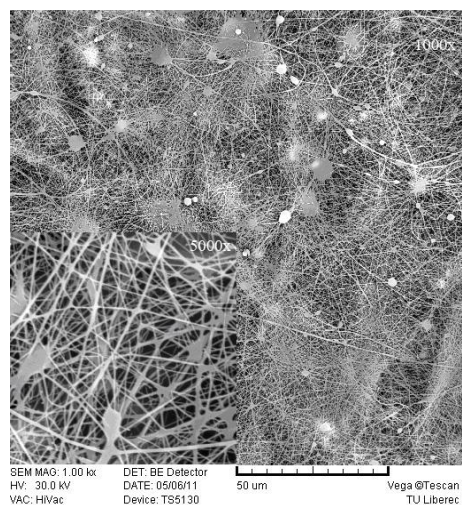
roztokov 1B6

roztok	CMC [hmot. %]	η [mPa.s]
1B6	7,7	70
2B6	14,28	91
3B6	20	111
4B6	25	137
5B6	29,41	139
6B6	33,3	142
7B6	36,84	161
8B6	40	163

PRÍLOHA II.- Snímky nanovláknenných vrstiev



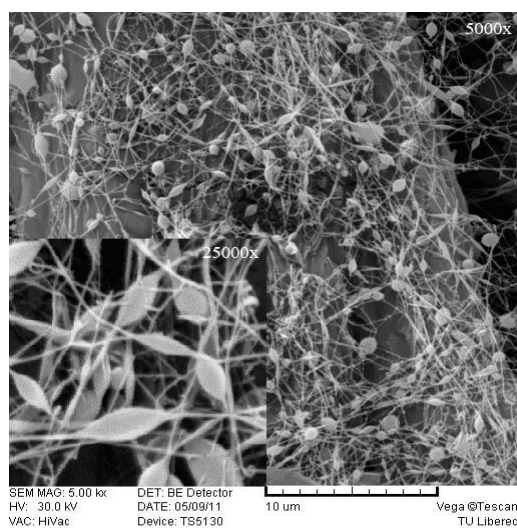
a)



b)

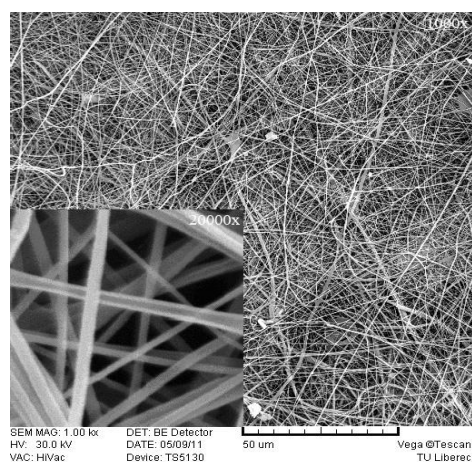
a) roztok 1A6 (PVA 6%/CMC 7,7 hmot.%) / Spolion, 6/1

b) roztok 3A6 (PVA 6%/CMC 20 hmot.%) / Spolion, 6/1

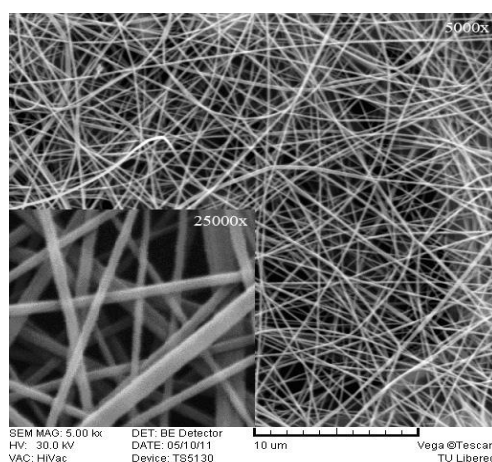


c)

c) roztok č. 2B6 (PVA 6% /CMC 3% 14,28 hmotn.%) / Triton 3obj.%, 6/1



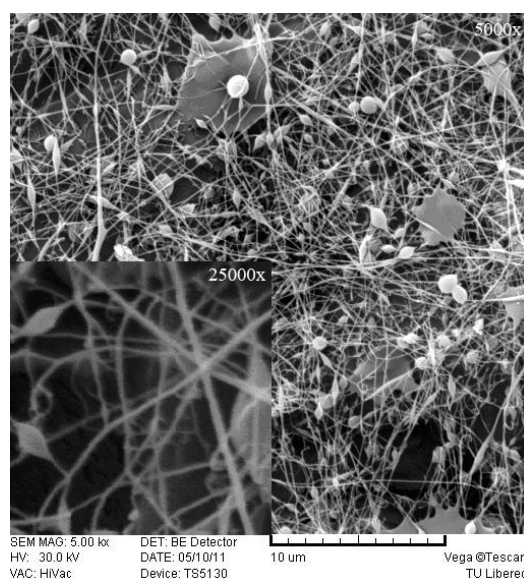
d)



e)

d) roztok č.9B16 PVA16%/ CMC3% 7,7% hmot. %

e) roztok č.9B16 (PVA16%/CMC3% 7,7 hmotn. %), / Triton 3% obj. 6/1



g)

g) roztok 11B16 (PVA 16%/CMC 3% 33,3 hmot. %) / Triton, 6/1

PRÍLOHA III.- Výsledky merania priemerov vlákien

Tab. III.1

1- roztok 1A6 s Tritonom

5- roztok 6A6 s so Slovasolom

10- roztok 10B16

11-10B16 s Tritonom

Priemery nanovláken d [nm]				
Označenie roztokov				
(i)	1	5	10	11
1	152,59	63,91	154,02	155,93
2	137,38	70,2	196,03	164,64
3	159,84	75,22	206,56	172,96
4	159,55	77,87	209,49	175,26
5	154,76	85,75	220,14	175,26
6	123,1	86,19	228,24	175,27
7	152,29	87,51	232,01	178,8
8	119,21	87,74	232,05	183,43
9	111,63	88,63	234,91	185,97
10	146,18	88,8	240,88	187,08
11	141,4	90,4	246,52	188,75
12	126,47	91,27	251,29	193,36
13	99,21	92,56	252,47	193,36
14	126,47	92,56	257,47	196,34
15	126,47	95,78	258,87	204,46
16	158,82	95,78	262,9	205,09
17	136,98	95,78	263,41	210,3

18	102,27	97,34	264,59	210,34
19	124,02	97,35	264,62	210,39
20	136,98	97,35	269,25	210,39
21	112,3	97,9	269,42	214,01
22	105,23	100,3	269,42	214,01
23	141,4	100,3	269,43	214,01
24	117,65	101,05	273,87	216,18
25	161,7	101,05	281,87	216,21
26	141,4	101,91	282,2	220,47
27	104,07	101,92	282,26	222,47
28	104,76	103,36	282,58	222,57
29	98,18	104,49	285,05	222,57
30	120,57	104,84	287,71	224,52
31	62,09	104,85	288,43	224,52
32	120,57	104,85	292,23	235,16
33	137,79	106,37	294,44	235,22
34	73,06	107,83	294,45	238,79
35	117,83	107,84	306,11	238,8
36	88,9	109,1	306,48	238,8
37	134,74	110,82	310,53	240,98
38	79,87	111,07	318,72	243,52
39	75,2	111,51	320,44	244,58
40	97,21	112,11	322,66	245,35
41	110,3	112,13	323,18	247,84
42	75,9	112,13	323,32	247,84
43	119,59	112,84	328,55	247,86
44	100,9	113,53	328,55	247,89
45	149,31	113,53	328,55	247,95

46	143,74	113,53	333,06	249,58
47	102,61	113,53	338,31	251,29
48	110,08	114,53	338,33	252,11
49	127,04	115,57	339,01	252,11
50	90,25	115,57	339,13	252,86
51	107,34	115,57	339,25	252,86
52	107,57	115,59	341,81	255,17
53	106,64	115,59	345,26	256,83
54	106,64	118,25	346,15	261,38
55	162,7	120,96	346,87	269,42
56	138,81	123,75	357,06	273,46
57	101,63	124,09	361,86	273,78
58	114,71	124,67	363,5	275,15
59	114,72	125,36	364	275,58
60	112,98	125,36	364,12	276,85
61	71,86	125,96	366,87	276,85
62	132,4	127,85	368,73	280,45
63	128,6	127,85	371,81	280,45
64	117,82	129,08	372,74	281,88
65	99,01	129,43	376,09	281,88
66	101,51	129,44	376,12	282,7
67	106,99	133,25	379,76	289,08
68	136,66	133,26	380,4	289,29
69	142,44	135	387,83	290,04
70	123,9	138,44	387,83	297,54
71	73,57	138,44	389,74	297,54

72	100,89	138,48	394,37	299,59
73	113,62	140,13	395,15	301,64
74	169,71	140,14	395,17	301,64
75	146,64	140,14	397,33	313,63
76	107,88	140,67	399,8	315,51
77	107,32	140,98	403,1	315,58
78	173,56	142,91	407,11	317,52
79	94,45	142,92	428,33	323,15
80	117,65	142,93	428,33	326,72
81	144,68	145,96	429,02	345,26
82	111,3	146,18	433,45	345,35
83	130,72	146,18	434,37	345,91
84	183,12	146,18	436,93	348,63
85	155,36	146,2	450,72	348,67
86	131,53	147,75	464,61	350,54
87	132,35	149,05	465,6	350,65
88	117,83	152,52	470,45	351,89
89	130,72	159,14	475,93	352,4
90	116,92	159,82	492,67	357,59
91	146,14	163,43	506,69	366,16
92	124,01	168,2	508,92	367,62
93	93,58	170,52	521,06	377,66
94	93,58	170,52	525,33	391,54
95	291,19	174,62	545,18	392,04
96	117,83	185,1	588,67	394,37
97	74,52	202,11	599,23	441,09

98	82,67	213,47	662,2	457,08
99	71,02	227,06	669,72	459,8
100	97,42	301,9	682,84	487,14
d⁻ [nm]	121,0657	124,0075	356,0409	271,12
σ² [nm²]	934,3715985	1186,361132	10860,37621	4903,943345
σ [nm]	30,56749251	34,44359348	104,2131288	70,02816109
v [%]	25,2486811	27,77541155	29,26998803	25,82921256
95% IS	127,0569285	130,7584443	376,4666732	284,8455196
	115,0744715	117,2565557	335,6151268	257,3944804
Min [nm]	62,09	63,91	154,02	155,93
Max [nm]	291,19	301,9	682,84	487,14

Tab. III.2

a- roztok 25B10,6

c- roztok 16A29 s Tritonom

x-roztok 6A6 s Tritonom

Priemery nanovláken d [nm]			
Označenie roztokov			
(i)	a	c	x
1	37	203,07	34,57
2	42,04	205	48,89
3	46,65	215,11	50,33
4	48,1	218,63	54,1
5	48,58	232,21	54,65
6	52,79	236,54	58,87
7	53,28	238,94	58,87
8	53,67	241,88	58,87

9	54,97	256,45	59,07
10	55,3	257,35	59,07
11	55,97	257,35	61,84
12	56,67	259,62	62,61
13	59,37	267,14	63,55
14	61,46	271,97	63,55
15	61,85	272,01	63,74
16	62,57	278,65	63,74
17	62,58	283,85	63,74
18	62,79	286,73	65,22
19	63,35	288,73	65,59
20	63,35	290,68	65,77
21	64,4	290,68	66,49
22	64,82	292,36	66,49
23	65,97	292,41	66,89
24	66,37	293,98	67,92
25	66,37	302,24	68,44
26	66,46	303,29	69,48
27	66,48	305,99	70,51
28	67,16	306,09	72,68
29	67,98	311,54	73,33
30	68	311,54	73,49
31	68,02	315,32	73,98
32	68,06	321,07	74,62
33	69,26	324,34	74,62
34	69,96	324,39	74,79
35	69,96	326,92	76,36
36	69,96	327,8	78,82
37	69,96	328,4	78,98

38	69,96	334,33	79,58
39	71,24	334,38	79,59
40	71,35	334,38	80,18
41	71,68	337,91	80,62
42	74	337,93	81,36
43	74,28	339,09	81,37
44	74,32	339,09	82,96
45	74,32	339,6	83,25
46	74,33	341,52	83,25
47	74,67	341,52	83,26
48	76,02	343,74	83,54
49	77,27	346,45	84,6
50	77,27	346,45	85,42
51	77,27	348,82	87,45
52	77,27	356,2	88,53
53	77,27	358,42	89,75
54	77,79	359,21	90,14
55	78,35	359,21	90,15
56	79,15	360,62	90,94
57	80,13	360,62	92,76
58	81,58	362,68	93,39
59	81,58	363,94	93,4
60	82,73	365,51	93,91
61	82,87	367,19	93,91
62	83,6	370,39	94,42
63	83,87	373,78	94,92
64	84,54	373,85	97,77
65	85,11	377,8	98,99
66	89,59	383,01	102,77

67	89,6	383,01	103,12
68	89,6	384,69	103,59
69	90,42	385,69	103,7
70	91,22	392,22	104,62
71	93,34	394,25	104,94
72	93,34	401,42	105,34
73	93,46	403,14	105,54
74	93,86	403,18	106,77
75	94,02	403,2	107,33
76	94,02	405,42	108,21
77	96,52	405,49	108,55
78	97,17	407,51	110,22
79	97,66	417,98	111,48
80	98,39	418,63	111,62
81	98,94	423,35	113,91
82	98,94	429,84	114,13
83	98,94	431,04	114,44
84	99,09	431,04	116,62
85	99,28	431,04	117,33
86	100,75	438,61	117,74
87	105,59	444,72	117,74
88	106,56	451,47	118,94
89	109,29	453,36	122,21
90	112,81	462,26	126,83
91	112,81	466,12	129,07
92	115,8	467,56	133,43
93	116,94	472,88	139,99
94	117,02	480,27	142,53
95	119,66	482,96	142,78

96	121,08	487,35	154,59
97	123,26	488,28	155,6
98	132,75	507,67	163,39
99	134,58	507,67	176,48
100	176,51	576,31	236,48
d⁻ [nm]	81,2816	355,3754	92,1597
σ² [nm²]	508,4143429	5764,592585	941,4633605
σ [nm]	22,54804521	75,92491412	30,68327493
v [%]	27,74065128	21,36470733	33,29359246
	85,70101686	370,2566832	98,17362189
95% IS	76,86218314	340,4941168	86,14577811
Min [nm]	37	203,07	34,57
Max [nm]	176,51	576,31	236,48

PRÍLOHA IV.- Správa z laboratórnej analýzy FTIR



Technická univerzita v Liberci
Centrum pro nanomateriály, pokročilé technologie a
inovace
Laboratoř fyzikálně-chemická

Zpráva z laboratorní analýzy

Specifikace dodaných vzorků:

Vzorky nanovláken + standardy výchozích surovin.

Úprava vzorků:

Bez úpravy.

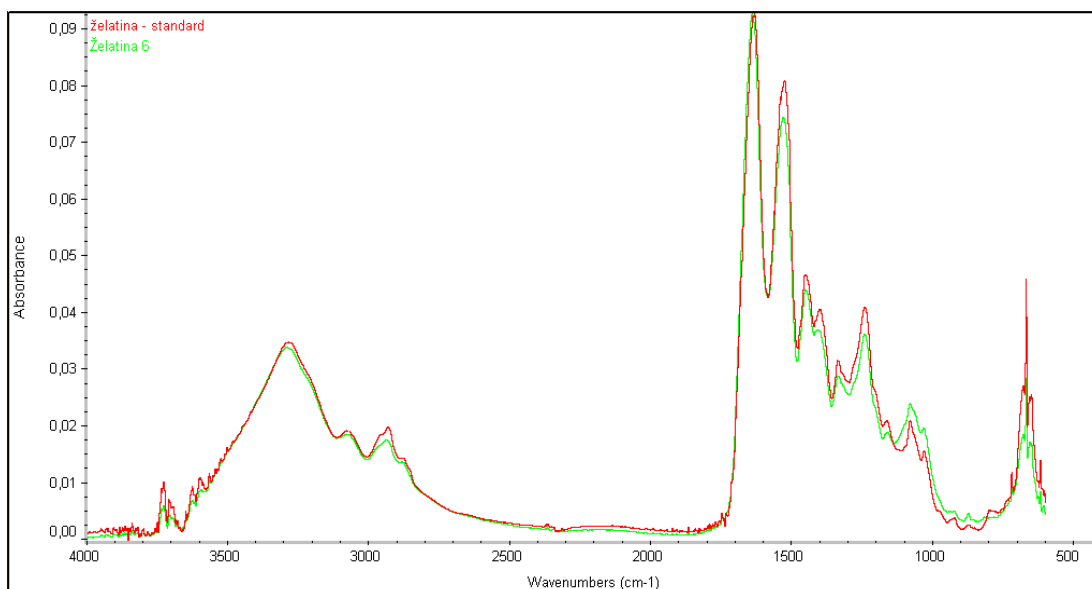
Zvolený způsob měření:

IR spektrometrie, reflexní metoda - jednodrazové ATR s krystalem ze ZnSe. Přístroj: Nicolet iZ10.

Výsledky měření:

Vzorek označený jako "želatina" - 6 je dle spektra čistá želatina. Viz. obr.1:

Obr.1:



Množství CMC ve vzorku označeném jako PVA+CMC+TRITON je poněkud vyšší (o jednotky %) než ve vzorku označeném jako PVA+CMC+SLOVASOL. Lze tak usuzovat z intenzit píků:

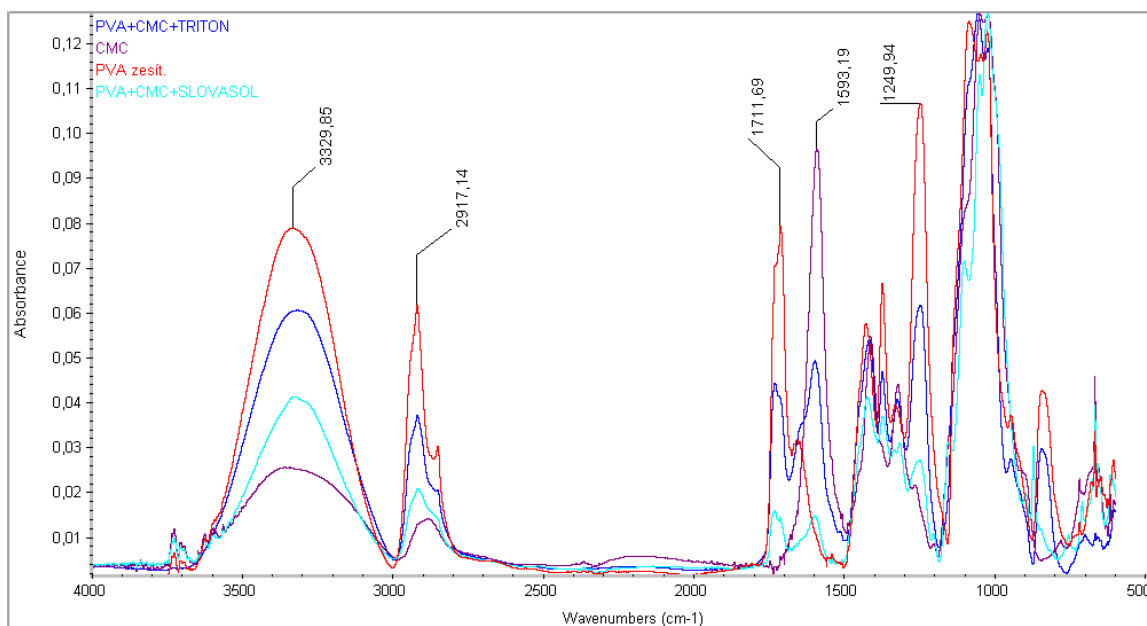
cca 3330 cm^{-1} : valenční vibrace O-H vazby (intenzivnější v PVA)

cca $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$: valenční vibrace C-H vazeb z alifatického řetězce (intenzivnější v PVA)

cca 1712 cm^{-1} : valenční vibrace vazeb C=O (pouze v PVA)

cca 1593 cm^{-1} : vibrace náležející soli karboxymethyl celulózy (valenční C-O a deformační O-H)

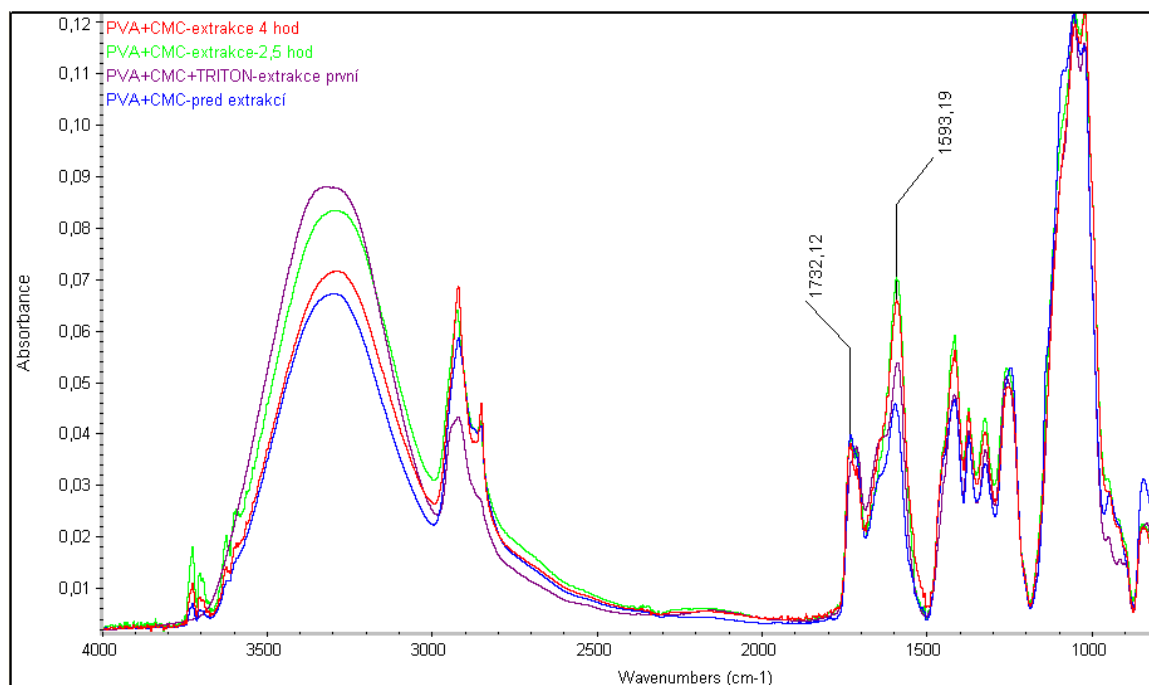
Obr.2:



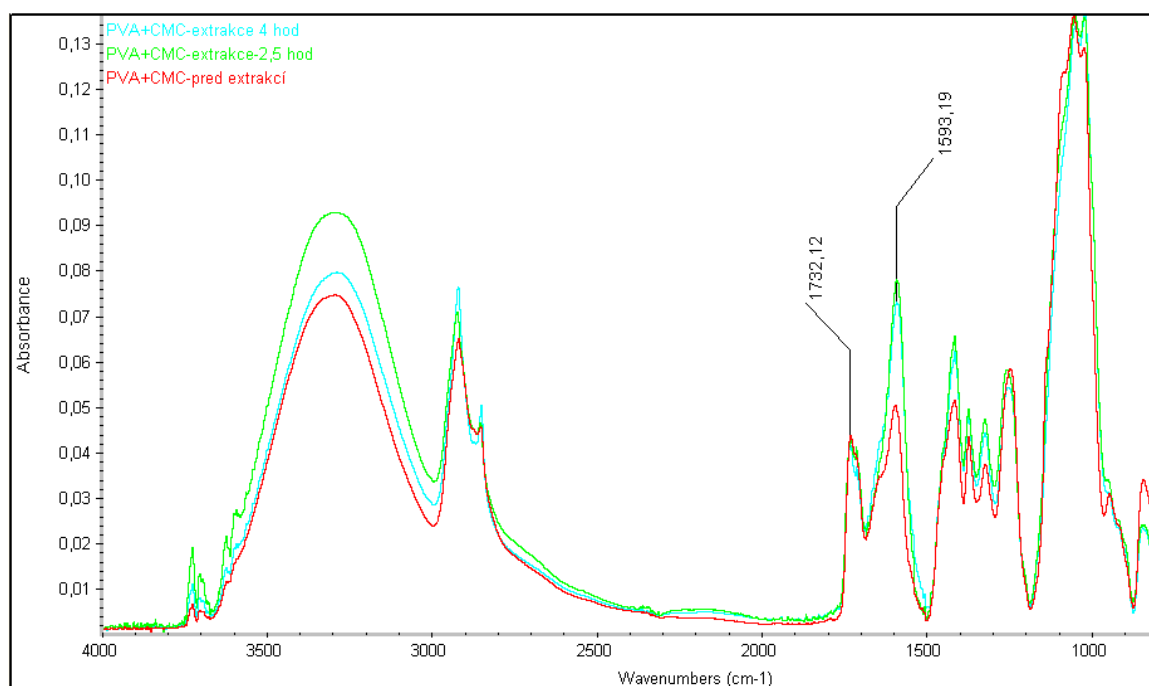
Vzorky po extrakci vodou:

Z poměru píků u cca 1712 cm⁻¹ (pouze PVA) a 1593 cm⁻¹ (pouze CMC) je sledován úbytek některé ze složek. Na obr. 3 jsou spektra nanovláken před extrakcí, po první extrakci (10.5.) a vzorky po extrakci (11.5.) po 2,5 hod a po 4 hod.. Z obrázku je vidět, že ubývá PVA. Délka extrakce na poměr PVA a CMC nemá výrazný vliv. Asi došlo k nedokonalému zesíťování PVA. Nezesíťovaný ze vymyje vodou a dále se stav již další extrakcí nemění.

Obr.3:

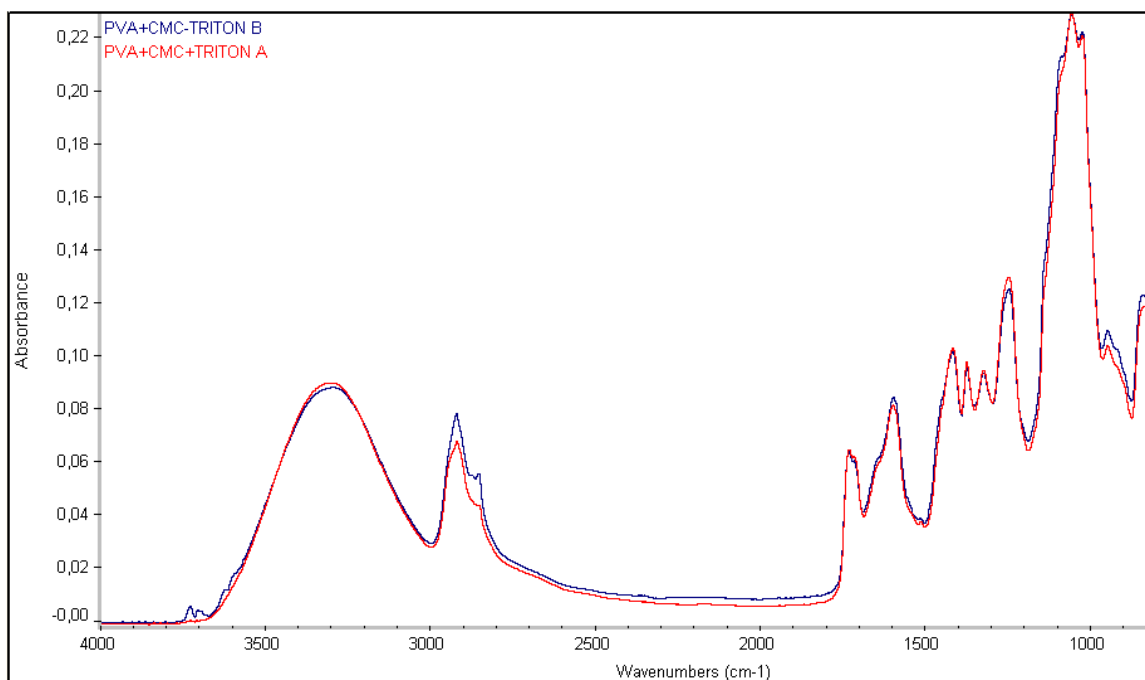


Obr. 4: Stejně jako obr.3, ale bez první extrakce



Na obr.5 je doloženo, že ve dvou různých místech odběru vzorku nanovláken před extrakcí je poměr PVA a CMC stejný. Změna poměru je tedy způsobena extrakcí vodou a ne nehomogenitou vyrobených nanovláken.

Obr.5:



Závěr: Směs nanovláken PVA + CMC za použití přídavku TRITONU obsahuje mírně více CMC než za použití SLOVASOLU. Ani jedna z těchto pomocných látek není v IR spektru vidět. Směs nanovláken je co do poměru jednotlivých složek homogenní. Po extrakci vodou klesá množství PVA ve srovnání s množstvím CMC.

Vypracovala: Ing. Jana Müllerová, Ph.D.

V Liberci dne 10.5.2011

